

Eine spektrographische Untersuchung
über die gegenseitige Störung
von Nachweiselementen in der Flamme

von

CARL DIETRICH RUDOLF FROMM

1961

Eine spektrographische Untersuchung über
die gegenseitige Störung von Nachweiselementen in der
Flamme

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Dietrich Rudolf Fromm
aus Kiel



Referent: Professor Dr. W. Gerlach

Tag der Promotion: 22. November 1961

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

I. Einleitung	S. 1
II. Apparativer Aufbau und Meßmethode	S. 3
III. 1) Übersicht über die durchgeführten Experimente und ihre Ergebnisse	S. 5
2) Erörterung der Ergebnisse	S. 10
3) "Paardiagramme"	S. 15
IV. 1) Beobachtungen über CaOH und SrOH	S. 21
2) Zum Nachweis von Zink und Cadmium	S. 21
V. Allgemeine Schlußfolgerungen	S. 24
VI. Abschätzung der Dissoziationskonstanten und der Dissoziationsenergien von CaX und SrX	S. 26
VII. Zusammenfassung	S. 31
Literaturverzeichnis	S. 32

Kapitel I

E i n l e i t u n g

Als Anregungsart zur spektroskopischen Emissionsanalyse hat sich neben dem Lichtbogen und Funken die mit der Analysenlösung gespeiste Flamme behauptet.

Eine große Unsicherheit für den Wert einer Analyse bringt jedoch die gegenseitige Beeinflussung der Nachweiselemente. In einer Arbeit über die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung hat ROLLWAGEN^{*)} auch bereits die Bedeutung des gegenseitigen Einwirkens der Nachweiselemente behandelt. Zwischen Bogenentladung und Flamme besteht jedoch ein grundsätzlicher physikalischer Unterschied. Während beim Bogen elektrische Energie zugeführt wird, ist in der Flamme die gesamte freiwerdende Energie, aus welcher auch dann die Anregung gespeist wird, bereits enthalten.

Die Flammenanregung ist von zahlreichen Parametern wie Gaszusammensetzung, Temperatur, abgebildeter Flammenzone und Konzentration der Nachweiselemente abhängig. Diese Parameter erschweren den Überblick über die möglichen Störungen. Es gibt zwar eine umfangreiche Liste von empirisch bekannten Beeinflussungen, sie weist aber zum Teil ganz entgegengesetzte Ergebnisse auf.

^{*)} W. Rollwagen, Spektrochim. acta 1939, 1, 66
Die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die spektralanalytischen Untersuchungsmethoden.

Ziel dieser Arbeit soll daher die Aufklärung des Beeinflussungsmechanismus und die Untersuchung seiner Abhängigkeit von einigen Parametern sein.

Kapitel III dieser Arbeit enthält eine systematische Übersicht über die durchgeführten Experimente und eine Erörterung der auf Grund der Versuchsergebnisse möglichen Beeinflussungsmechanismen.

Dabei soll im Folgenden unter der Bezeichnung "Flammenkegel" die kegelförmige Reduktionszone über der Brennermündung verstanden werden und die Oxydationszone über den Flammenkegeln wird teilweise "Flamme" genannt.

Weiterhin wird die Bildung von Verbindungen der Nachweiselemente mit Flammenmolekülen oder -atomen und die Nachweismöglichkeit von Zn und Cd kurz diskutiert.

Nach einer Methode von L. HULDT wurde aus den Intensitäten der Ca-Linie $4227 \text{ \AA}$ und der Sr-Linie $4607 \text{ \AA}$ die Teilchenzahl der freien Atome ausgerechnet. Mit Hilfe einiger Messungen und Überlegungen wurde die Zahl der in dem Flammenraum transportierten Salz-moleküle gewonnen. Aus diesen beiden Größen wurden dann der Dissoziationsgrad von CaOH und SrOH sowie die Dissoziationskonstanten abgeschätzt.

Kapitel II

Apparativer Aufbau und Meßmethode

Es wurde bei den Untersuchungen - bis auf eine Messung mit Propangas - mit einer Azetylen-Luftflamme gearbeitet. Das Verhältnis Azetylen zu Luft war $\approx 1:7$, Temperatur 2400°K ; Propan zu Luft $\approx 1:20$, $T \approx 2000^{\circ}\text{K}$. Zerstäubereinrichtung und Zubehör waren von der Firma Carl Zeiß, Jena (Abb.1). Der Wirkungsgrad des Zerstäubers - Wirkungsgrad

$$= \frac{\text{Menge des in den Flammenraum gelangenden Nebels}}{\text{Menge der insgesamt zerstäubten Lösung}}$$

- war infolge langer Schlauchleitung und der zum Absetzen größerer Tropfen eingebauten Glaskugeln klein $\approx 1,3\%$.

Einige Versuche wurden mit zwei Zerstäubern, die beide ihren Lösungsnebel der Flamme zuführen, gemacht. Von "getrennter Zerstäubung" wird im Folgenden gesprochen, wenn zwei verschiedene Salzlösungen durch je einen Zerstäuber zersprüht werden. Wird eine zwei- oder mehrkomponentige Salzlösung durch einen Zerstäuber zersprüht, dann wird von "gemeinsamer Zerstäubung" gesprochen.

Durch eine halbverspiegelte Glasplatte wurde der Strahlengang der Flamme aufgeteilt, so daß gleichzeitig das ultraviolette und das sichtbare Spektralgebiet untersucht wurde. Für das U.V. wurde der kleine Einprismen-Quarz-Spektrograph von Zeiß und für das Sichtbare

der 3 Prismen-Spektrograph (GH) von Steinheil benutzt. Abbildung 2 gibt den Strahlengang wieder. Die Flamme wurde auf dem Spalt des Spektralapparates mit einer Vergrößerung von 0,8 abgebildet. Diese Art der Abbildung schien aus Intensitätsgründen angebracht und zu verantworten, da die Flamme völlig homogen und der abgebildete Bereich sehr klein war.

Eine Linse L_1 ($f = 80$ mm, $d = 28$ mm) machte das von der Flamme ausgestrahlte Licht parallel. Im Strahlengang des parallelen Bündels befand sich die Strahlenteilungsplatte. Eine Linse L_2 ($f = 100$ mm, $d = 50$ mm) bzw. L'_2 ($f = 100$ mm, $d = 20$ mm) für den U.V. Apparat bildeten die Flamme auf den Spalt scharf ab.

Um den durch die Strahlteilung entstandenen Intensitätsverlust auszugleichen, befand sich ein Hohlspiegel H ($f = 100$ mm, $d = 40$ mm) auf der anderen Flammenseite L_1 gegenüber. Er bildete die Flamme umgekehrt in sich selber ab.

Es wurden Perutz Perchromo - und Silbereosinplatten verwendet. Die mit dem Schnellphotometer von Zeiß gemessenen Schwärzungswerte wurden im allgemeinen in Intensitätswerte umgerechnet. Die Umrechnung erfolgte mit dem Rechengerät von Dennert und Pape.

Um bei den Messungen Einflüsse über das Ionisationsgleichgewicht möglichst auszuschalten, wurden nur Salze mit schwer ionisierbarem Kation verwendet. Die Elemente mit der niedrigsten Ionisierungsspannung waren

Ca 6,08 eV und Sr 5,67 eV.

Die Flammengaszusammensetzung wurde konstant gehalten.

Die mit der Variation der Gaszusammensetzung auftretenden Abhängigkeiten wurden von W. PETZKE untersucht^{*)}.

Kapitel III

1) Übersicht über die Experimente und ihre Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Experimente systematisch zusammengefaßt. Es ist aufgegliedert nach getrennter oder gemeinsamer Zerstäubung, verschiedenem oder gleichem Kation (Anion) und Strahlungsort (Kegel oder Oxydationszone).

A. Getrennte Zerstäubung

I. Zwei verschiedene Salze mit gleichem Kation werden getrennt in eine Flamme zerstäubt.

Nicht gemessen, da aus optischem Grund (Selbstabsorption) zu schwer analysierbar.

II. Zwei verschiedene Salze mit gleichem Anion werden getrennt in eine Flamme zerstäubt.

Ergebnis: Die Intensität der Kationlinie ist genau so groß wie wenn jedes Salz in eine eigene Flamme zerstäubt wird.

^{*)} W. Petzke, Dissertation München

III. Zwei verschiedene Salze mit verschiedenem Kation und Anion werden getrennt in eine Flamme zerstäubt. Ergebnis: Die Intensitäten der Kationlinien sind genau so groß wie wenn jedes Salz in eine eigene Flamme zerstäubt wird.

Die Ergebnisse unter I, II und III gelten für Flammenkegel und Flamme.

B. Gemeinsame Zerstäubung

IV. Zwei verschiedene Salze mit gleichem Anion werden als gemeinsame Lösung in eine Flamme zerstäubt.

Ergebnis: Die Intensitäten der Kationlinien ändern sich, abhängig von

- a) der Art der Kationen,
- b) dem Konzentrationsverhältnis der Kationen,
- c) vom Strahlungsort (Flammenkegel oder Flamme).

V. Zwei verschiedene Salze mit verschiedenem Kation und Anion werden als gemeinsame Lösung in eine Flamme zerstäubt.

Ergebnis: Die Intensitäten der Kationlinien K_1 und K_2 und auch das Intensitätsverhältnis $K_1 : K_2$ ändern sich in Abhängigkeit von

- a) der Art der Kationen,
- b) der Art der Anionen,
- c) vom Konzentrationsverhältnis der Salze,
- d) dem Strahlungsort.

C. Intensitäten und Intensitätsverhältnisse

Zu I bis III. Bei gleicher molarer Konzentration für alle untersuchten Kationen:

Kegel: Intensität Chlorid, Bromid, Jodid $\gg$ Bromat $>$
Nitrat $>$ Sulfat $>$ Phosphat (Abb. 3 und 9)

"Flamme" (Oxydationszone)

a) Azetylen-Luftflamme ($T = 2400^{\circ}\text{K}$):

Intensitäten werden gleich - bei Phosphat erst in größerer Höhe über den Kegeln (Abb. 4, 5 und 6).

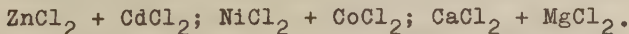
b) Propan-Luftflamme ($T \approx 2000^{\circ}\text{K}$):

Die Intensitätsunterschiede bei verschiedenen Anionen bleiben in der Oxydationszone erhalten, ob sie in größerer Höhe über den Kegeln verschwinden, ist nicht gemessen worden.

In Abbildung 6 ist das Intensitätsverhältnis der Ca und Sr-Linien von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ zu CaCl_2 und von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ zu SrCl_2 gegen die Höhe des Strahlungsortes aufgetragen. Es nähert sich mit zunehmender Höhe dem Wert 1.

Zu IV. Jedes Kation hat die gleiche, das gemeinsame Anion also die doppelte molare Konzentration.

a) Kegel: Intensität beider Kation-Linien sinkt, abhängig von der Art der Kationen. Beispiel:



Für letzteres Paar sehr kleine Intensitätsänderungen.

"Flamme": Intensität beider Kationlinien sinkt, abhängig von der Art der Kationen (Beispiel $\text{CaCl}_2 + \text{MnCl}_2$ Propan-Luftflamme und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Azetylen-Luftflamme). (Abb.16,17,18,19,20)

- b) Kegel: Intensität der einen Kationlinie sinkt monoton mit der Konzentrationserhöhung des anderen Kationes. (Abb.7)

"Flamme": Dasselbe Verhalten wie im Kegel aber nur bei einigen Salzen. Qualitativ gleich für verschiedene Kationen und Anionen. (Abb.8)

- c) Abhängigkeit vom Strahlungsort: Die unter b) angegebenen Intensitätsschwächungen der Kationlinien nehmen mit höherer Flammenzone ab, wie Abbildung 8 weiter ergibt.

Zu V. (Verschiedenes Kation und verschiedenes Anion)

- a) Kleine Änderung bei gleichartigen Anionen (Cl, Br, J), starke Änderung bei z.B. $\text{ACl} + \text{BSO}_4$, am stärksten bei Phosphat.

In Abbildung 9 ist auf der Ordinate der um den Untergrund verminderte Schwärzungswert von Zn aufgetragen, bei verschiedenen zugesetzten K-Salzen.

- b) Li-, Na- und KCl setzen Zn-Intensität (ZnSO_4) stärker **herauf** als Cu- und CdCl_2 bei gleicher molarer Konzentration. (Abb.10) Li-, Na-, Rb-, CsCl setzen Cd (CdSO_4)-Intensität **herauf** (Li und Na etwas mehr als Rb und Cs). (Abb. 11)

- c) Das Konzentrationsverhältnis der Salze ist entscheidend für die Größe der Intensitätsänderung.

Kegel: ZnSO_4 + Chlorid (Li, Na, Cd, Cu) ergibt Verstärkung der Zn-Intensität mit steigender Konzentration der Chloridverbindungen. (Abb.10) Zn-Intensitätsmaximum beim Mol-Verhältnis $\frac{\text{Chlorid}}{\text{ZnSO}_4} = 2,5$.

Dies Verhältnis ist unabhängig von dem Kation des Chlorids und bleibt konstant für alle Zn-Konzentrationen. (Abb. 12)

"Flamme": Qualitativ gleiche Erscheinung.

Untersucht wurden $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{SrCl}_2$ und $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$. (Abb.13,14) Das Intensitätsmaximum liegt jeweils bei einem Verhältnis

$\frac{\text{Chlorid}}{\text{B}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 6 - 7$, welches auch für den Kegel gilt.

Dieses Verhältnis bleibt konstant für verschiedene Konzentrationen des beeinflussten Elementes. (Abb.15)

- d) Abhängigkeit vom Strahlungsort (Kegel oder "Flamme")

Werden statt der Chloride Sulfate oder Nitrate zugesetzt, so ist im Oxydationsgebiet der Azetylenflamme kein Intensitätsunterschied gegenüber den Chloriden festzustellen, während im Kegel die Unterschiede ausgeprägt sind. (s.Va)

2) Erörterung der Ergebnisse

Welche Vorstellung muß man sich machen über die starken Unterschiede der Kationlinienintensität bei gleichen Mengen von Salzen gleichen Kations aber verschiedenen Anions, z.B. ZnCl_2 - ZnSO_4 (Abb.16) oder CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Abb.18)?

Ionisationseinflüsse über den Elektronenpartialdruck sind durch Wahl von Elementen hoher Ionisierungsspannung ausgeschlossen. Der Ionisierungsgrad für Sr, dem Element von allen verwendeten, welches die niedrigste Ionisierungsspannung (5,67 eV) hat, wurde bei 2400°K zu 3% berechnet. Daher liegt die Größenordnung dieses Einflusses auf die Linienintensitäten sicher bedeutend unter den beobachteten Intensitätsänderungen.

Zwei Möglichkeiten des gegenseitigen Einwirkens der Nachweiselemente sind auf Grund der Messungen zu erörtern.

a) Die Verdampfungsblockierung

Durch Beigabe von Salzen mit hohem Siedepunkt zur in die Flamme zerstäubten Lösung niedrig siedender Salze tritt Verdampfungsblockierung auf. Diese Salze schmelzen zusammen und verhindern oder verzögern die Verdampfung, so daß eine Schwächung der Kationlinienintensitäten beobachtet wird. Einige Autoren^{*)}

^{*)} Literaturverzeichnis Nr. 15, 17, 20

nehmen Bildung von neuen hochsiedenden Verbindungen an vom Typ $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ (z.B. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

b) Dissoziationsvorgänge

Die im Flammenraum verdampften Salze sind entweder vollständig oder teilweise dissoziiert oder undissoziiert. Im 2. Fall können weniger Atome des Elementes angeregt werden als im Fall 1 und die Intensität ist kleiner. Das Vorhandensein eines anderen Salzes gleichen Anions macht über das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{p_{\text{Me}} \cdot p_{\text{x}}}{p_{\text{Mex}}} = K(T) \quad (p_{\text{Me}}, p_{\text{x}}, p_{\text{Mex}} = \text{Partialdruck des Kations, des Anions und des Salzmoleküles})$$

eine Beeinflussung möglich.

Ein Einfluß der bei Zerstäubungen von Lösungen auftretenden elektrischen Aufladung der Nebeltröpfchen auf die Emission der Elemente konnte durch eingehende Versuche ausgeschlossen werden.

Bei indirekten Zerstäubern gelangt nur ein kleiner Prozentsatz des Lösungsnebels in die Flamme. Der größte Teil fällt in den Zuleitungen und schon im Zerstäuber aus. Da jedes der feinen Nebeltröpfchen eine der Konzentration der Lösung entsprechende Salzmenge enthält, bilden sich beim Verdampfen des Lösungsmittels H_2O kurzzeitig winzige Salzkristalle. Damit also ein neutrales Salzatom angeregt werden kann, muß erstens die Verdampfungsarbeit des Salzmoleküls aus dem Kristall oder der Schmelze geleistet werden und zweitens

die Dissoziationsarbeit dieses Moleküles. Nun kann die Verdampfung eines Salzes vollständig oder teilweise blockiert werden, wenn sich der Siedepunkt infolge Zugabe anderer Komponenten erhöht.

Nimmt man hingegen Beeinflussung über die Dissoziation an, so ist vollständige oder teilweise Verdampfung der Salzkriställchen Voraussetzung. Es müßte dann freie Salz-moleküle in der Flamme geben, die durch die vorhandene Energie nicht aufgebrochen werden können. Für die Verstärkung z.B. von ZnSO_4 durch Zusatz von NaCl muß man annehmen, daß sich neben ZnSO_4 -Molekülen in der Flamme auch NaSO_4 -Moleküle bilden, so daß wegen des erniedrigten SO_4 -Partialdruckes mehr freie Zn-Atome zur Anregung vorhanden sind.

SCHUHKNECHT^{*)} vertritt die Vorstellung von der durch Bildung von hochsiedenden Verbindungen blockierten Verdampfung. Zum Beweis stellte er folgendes Experiment an: er zerstäubte mit je einem Zerstäuber das Störelement wie das untersuchte Element und konnte unter diesen Bedingungen keine Beeinflussung messen. Erfolgte hingegen die Zerstäubung mit einem Zerstäuber, war eine Störung der Linienemission nachweisbar. Dieser Versuch - er wurde wiederholt und bestätigt - wird als Argument für die Verdampfungsblockierung gebracht. Die Beeinflussung über das Dissoziationsgleichgewicht dürfte aber unabhängig von gemeinsamer oder getrennter Zerstäu-

*) W. Schuhknecht und H. Schinkel, Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 162, 1958, 266-279

bung sein, weil diese nach Verdampfen der Salzkristalle in der Gasphase erfolgt.

Es wäre jedoch denkbar, daß bei getrenntem Zerstäuben - im einen Tröpfchen nur Element A, im anderen nur B - die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome und Moleküle nicht groß genug ist, um die Störpartner zusammenzuführen. Daher wurde die mittlere Verschiebung eines Teilchens (Atom oder Molekül) während der Durchströmzeit durch die Flamme bis zum Beobachtungsort auf Grund der Beziehung

$$\overline{x^2} = \text{Einstein'sches Versch. Quadrat}$$

$$\tau = \text{Zeit}$$

$$k = \text{Boltzmannkonstante}$$

$$\eta = \text{Zähigkeit}$$

$$a = \text{Molekülradius}$$

$$\frac{\overline{x^2}}{2\tau} = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot a}$$

berechnet und mit dem mittleren Abstand zweier Tröpfchen von $6,2 \cdot 10^{-3}$ cm verglichen. Dieser Abstand gilt für ganz regelmäßige Verteilung der Tröpfchen bei einem Tröpfchenradius von 1μ . Der Tröpfchenradius wurde zu 1μ und kleiner bestimmt. Für $\tau = 1/100$ und $1/10$ sec ergab sich ein $\sqrt{\overline{x^2}}$ von $3,8 \cdot 10^{-3}$ und $1,2 \cdot 10^{-2}$ cm, also von gleicher Größenordnung wie der mittlere Tröpfchenabstand.

Daher kann eine Beeinflussung über das Massenwirkungsgesetz (s.S.12 oben) nicht Ursache der Abhängigkeit der Linienintensität vom jeweiligen Partner sein.

Störungen müssen also durch Verdampfungsblockierung oder hohe Dissoziationsenergie verursacht sein. Unter dieser Voraussetzung wird ein Salz niedrigen Siedepunktes oder kleiner Dissoziationsenergie schon im Flammenkegel oder in geringer Höhe darüber vollständig verdampft oder bzw. und dissoziiert sein, ein höher siedendes und schwer dissoziierbares erst in größerer Flammenhöhe. Es handelt sich hier sicher nicht mehr um ein Salz-molekül von der Art CaSO_4 oder $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, sondern wohl stets um statische Zwischenstufen Ca-S-O und CaP-P. Daher ist mit zunehmender Höhe des Strahlungsortes eine Angleichung der Linienemission bei verschiedenem Anion zu erwarten. In Abbildung 4 ist die sich ergebende Abhängigkeit dargestellt. CaCl_2 hat schon im Flammenkegel die maximale Intensität erreicht. Bei einem Strahlungsort 0,75 cm über dem Kegel ist noch die gleiche Intensität vorhanden. Dann setzt mit zunehmender Höhe ein Intensitätsabfall ein, der auf die kleinere Zahl der pro Volumeneinheit angeregten Atome wegen der abnehmenden Temperatur, wie auf den kleineren Flammenquerschnitt zurückzuführen ist. HENNIG und TINGWALDT^{*)} hatten schon 1928 mit der Methode der Spektrallinienumkehr die Abnahme der Temperatur mit der Flammenhöhe gemessen. Die von ihnen gefundene Abhängigkeit entspricht qualitativ den Abbildungen 4 und 5. Bei Phosphaten und Aluminaten, deren

^{*)} F.Hennig und C.Tingwaldt. Zeitschrift für Physik, 48, 805 (1928)

Siedepunkte (Dissoziationsenergien) höher liegen, ist die Verdampfung (Dissoziation) über dem Kegel noch nicht abgeschlossen. Erst in großer Höhe sind beide Salze vollständig verdampft (dissoziiert) (Abb.4).

Für die meisten Salze ist das schon wenige Millimeter über dem Kegeln der Fall, wie ALKEMADE^{*)} 1954 nachwies.

3) "Paardiagramme"

Es soll im Folgenden nun der Versuch gemacht werden, durch Intensitätsmessungen von jeweils zwei Salzen zu einer eindeutigen Aussage über die wechselseitige Beeinflussung der Nachweiselemente zu kommen.

Abbildung 16 möge zur Erläuterung dienen. Auf der Ordinate ist die Intensität aufgetragen. Es wurde nun erstens die Intensität einer Zn-Linie ($\lambda = 4810 \text{ \AA}$) einer $0,1 \text{ mol ZnCl}_2$ -Lösung gemessen, ebenso in einer zweiten Aufnahme die Cd-Intensität ($\lambda = 4799 \text{ \AA}$) einer $0,1 \text{ mol CdCl}_2$ -Lösung. Eine dritte Aufnahme ergab die Intensitäten für gemeinsam zerstäubte ZnCl_2 - und CdCl_2 -Lösung (je $0,1 \text{ mol}$). Abbildung 16 zeigt dann eine Schwächung der Zn, bzw. der Cd-Intensitäten (siehe Pfeile! im Diagramm).

In der Übersicht über die durchgeführten Experimente waren unter IV a) und b) Abbildungen 7 und 8 bereits Versuche

^{*)} C.T.J. Alkemade, Dissertation, Utrecht 1954

angegeben worden, welche deutlich das gleiche Ergebnis zeigen, auch in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Erklärung hierfür ist einfach. In den angeführten Versuchen ist die Gesamtkonzentration erhöht (bzw. verdoppelt) worden; während die pro Zeiteinheit verdampfte Salzmenge $-\frac{dm}{dt}$ nicht linear, d.h. mit zunehmender Salzkonzentration immer weniger ansteigt.

Da die Dissoziationsenergie die gleiche geblieben ist (gleiches Anion), scheidet sie für die Erklärung dieser Beeinflussung aus.

Wird jetzt ein Cl_2 -Anion durch ein SO_4 ersetzt, also $\text{ZnSO}_4 + \text{CdCl}_2$ oder $\text{CdSO}_4 + \text{ZnCl}_2$ aus gemeinsamer Lösung zerstäubt, so zeigt das Diagramm 16 eine weitere Intensitätsschwächung der Zn- und Cd-Linien und zwar für Cd eine größere als für Zn. Umgekehrt wird bei Ersetzen eines SO_4 -Aniones in einer je 0,1 mol Zn- und CdSO_4 -Lösung durch ein Cl_2 -Anion das Cd wesentlich weniger verstärkt als Zn.

Es entfallen im Mittel gleichviel SO_4 - und Cl_2 -Anionen auf Zn und Cd. Dann können die verschiedenen Dissoziationsenergien der Chlorid- und Sulfatverbindungen nureinen Mittelwert ergeben. Die Ursache der unterschiedlichen Verstärkung bzw. Schwächung der Zn- und Cd-Intensitäten wird also bei der Verdampfung liegen. Ehe dieser Vorgang nun eingehend behandelt wird, ist zuvor aber noch die Möglichkeit, daß das Löslichkeitsprodukt der Salze eine Rolle

spielt, auszuschließen.

Wie die unter Kap.III, 1 beschriebenen Versuche ergaben, ist im Flammenkegel - nach $\approx 0,001$ sec - bei vielen Salzen die Verdampfung schon abgeschlossen. Das Lösungsmittel H_2O ist also in noch kürzerer Zeit verdampft, so daß ein Ausfallen der Salze gemäß ihres Löslichkeitsproduktes nicht möglich ist.

Die besprochene unterschiedliche Bevorzugung von Zn und Cd wird mit dem Raoultischen Gesetz erklärt.

Hat man ein ideales Gemisch zweier Flüssigkeiten von verschiedener Siedetemperatur, so ist im Gleichgewichtsfall zwischen Dampf und Flüssigkeit die leichter flüchtige Komponente im Dampf angereichert und die schwerer flüchtige in der Flüssigkeit (Schmelze). Dies verdeutlicht Abbildung 21.

Während sich dieses System im Gleichgewicht befindet, ist das bei der Verdampfung eines Salzes in der Flamme nicht der Fall. Berücksichtigt man jedoch, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit dem Partialdruck proportional ist, so kann man sich den Verdampfungsablauf an Hand der Skizze (Abb.22) folgendermaßen vorstellen:

Bis zur Höhe a sei das Lösungsmittel H_2O verdampft; die dann vorliegenden winzigen Salzkristalle (1:1 Gemisch zweier Komponenten) seien bis zur Höhe b geschmolzen. Zwischen b und c verdampfen diese Kriställchen. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit für die leichter siedende Komponente des

Salzgemisches größer ist, wird in der Beobachtungshöhe b' ein Übergewicht dieser Komponente im Dampf gemessen. Über c ist die Verdampfung abgeschlossen (d.b. in der Gasphase wieder ein 1 : 1-Verhältnis); dies entnimmt man auch den Experimenten, die von einer gewissen Höhe an keine Intensitätsbeeinflussungen mehr zeigen.

Nun ist im behandelten Beispiel die Siedetemperatur von ZnCl_2 (720°C) kleiner als von CdCl_2 (964°C). (CdSO_4 Schmelztemperatur 1000° (1450°), ZnSO_4 zersetzt bei 740°). Der für eine 1 : 1 Mischung ($\text{ZnCl}_2 - \text{CdCl}_2$) resultierende gemeinsame Siedepunkt liegt höher als für reines ZnCl_2 , tiefer als für CdCl_2 . Wird einem System die gleiche Energie zugeführt, so verdampft bei einem niedrigeren Siedepunkt eine größere Molekülzahl. Also wird für die Cd-Intensität eine Verstärkung und für die Zn-Intensität eine Schwächung zu erwarten sein. Andererseits ist infolge der verdoppelten Salzkonzentration (statt ZnCl_2 oder CdCl_2 , $\text{ZnCl}_2 + \text{CdCl}_2$) die pro Zeiteinheit verdampfte ZnCl_2 oder CdCl_2 -Menge kleiner, wie bereits S. 16 erwähnt.

Diese 3 Einflüsse, Verschiebung der Dampfzusammensetzung, Siedepunktänderung und Konzentrationsabhängigkeit der verdampften Molekülzahl überlagern sich so, daß für beide Salze eine geringe Schwächung beobachtet wird.

Den etwas unübersichtlichen Fall 3 der Abb.16 eines Salzgemisches von ZnCl_2 , ZnSO_4 sowie CdCl_2 , CdSO_4 (Zn, Cd, Cl_2 , SO_4 je 0,1 mol) veranschauliche ein Raumdiagramm. (Abb.23)

Dieses zeigt (gestrichelte Ebene in der Abbildung), daß die Dampfzusammensetzung zu Gunsten der Chloride verschoben ist. Es wird nun behauptet, daß bei den Chloriden wiederum das ZnCl_2 bevorzugt ist. Wenn diese Behauptung richtig ist, ist das unterschiedliche Verhalten von Zn und Cd erklärt.

Zum Beweis wurden die Zn- und Cd-Intensitäten eines Salzgemisches ($\text{Zn} : \text{Cd}=1:1$) untersucht, dessen SO_4 -Anionen sukzessive durch Cl_2 -Anionen ersetzt wurden. Normiert man die Zn- und Cd-Linienintensitäten für 100 Molprozent Sulfat, so ist dann für zunehmende Cl_2 -Konzentration eine Bevorzugung der Zn-Intensität zu erwarten. Die Messungen bestätigen diese Erwartung (Abb.24).

Zur zusätzlichen Prüfung wurde folgender Versuch gemacht:

Aus einem Graphittiegel wurde unter Atmosphärendruck das Salzgemisch verdampft. Der Dampf konnte auf einer über dem Tiegel angebrachten Glasplatte kondensieren.

Es wurde dann im Abreißbogen das Intensitätsverhältnis $\frac{J_A}{J_B}$ der leichterflüchtigen Komponente A zur schwererflüchtigen Komponente B von

1. mit konzentrierter Salzlösung betropfter Kohle (Normalprobe)
2. Kohle mit Kondensat
3. Kohle mit Salzurückstand des Tiegels

untersucht.

Ergebnis: Das Intensitätsverhältnis im Kondensat ist am stärksten (leichterflüchtige Komponente verdampft bevorzugt), das Intensitätsverhältnis $\frac{J_A}{J_B}$ des Rückstandes ist am schwächsten.

$$\frac{J_A}{J_B} \text{ Rückst.} < \frac{J_A}{J_B} \text{ Normal} < \frac{J_A}{J_B} \text{ Kondensat}$$

$$\approx 0,5 \qquad 1 \qquad 1,25$$

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen. Die Verdampfung folgt dem Raoultischen Gesetz. Damit ist die Voraussetzung des Raoultischen Gesetzes, die volle Mischbarkeit der Salze in der Schmelze, erwiesen.

Als Ergebnis läßt sich allgemein sagen: Bei einem gemeinsam verdampften Salzpaar (versch. Anion) wird das Salz mit dem niedrigsten Siedepunkt (der größten Flüchtigkeit) bevorzugt verdampft, die Linienintensität seines Kations wird relativ am größten sein.

Tatsächlich ist das bei allen untersuchten Salzpaaren der Fall. Tabelle I gibt eine Übersicht.

Tabelle I

Paar	Abb.Nr.	Siedetemp. d. Chloride		Bevorzugtes Element	
Zn-Cd	16	720°	964°	Zn	} Messung im Flammenkegel
Co-Ni	17	1050°	973°	Ni	
Ca-Mg	18	1600°	1418°	Mg	
Ca-Mn	19	1600°	1190°	Mn	→ Propan-Luftflamme } Messung in der Oxydationszone → Acetylen-Luftflamme }
Ca-Sr	20	1600°	-		

Die Intensitäten (Schwächung und Verstärkung) der Elementenpaare sind am Schluß der Arbeit tabelliert.

Kapitel IV

1) Beobachtungen über CaOH und SrOH

Zu den Elementen, die auf Grund der Bandenemission mit den Flammengasen Verbindungen eingehen, gehören Ca und Sr. Es wurden die Intensitäten der CaOH-Bande ($6010\text{--}6030 \text{ \AA}$) und der SrOH-Bande bei $6000 \text{ \AA}$ gemessen.

Das Verhältnis CaOH/Ca und SrOH/Sr strebt mit zunehmender höherer Flammenzone einem Grenzwert zu. Dieser Grenzwert stellt sich ein, wenn keine Ca oder Sr mehr verdampft; er wird in Übereinstimmung mit den Angaben unter C,I-III bei CaCl_2 , SrCl_2 rascher (in niedrigerer Höhe der abgebildeten Flammenzone) erreicht als bei den Phosphatverbindungen.

Die Bandenemission CaOH, SrOH hängt von der Anzahl der freien Ca- und Sr-Atome ab. Deshalb sind für die Banden qualitativ gleiche Intensitätsänderungen, wie sie für die freien Atome in den vorhergehenden Kapiteln besprochen wurden, zu erwarten. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt.

2) Nachweis von Zink und Cadmium

Obgleich sich Zn und Cd in den Flammenkegeln deutlich nachweisen lassen, ist unmittelbar über den Kegeln (2 mm) in der Oxydationszone keine Zn- oder Cd-Emission, auch bei starker Konzentration und langer Belichtungszeit zu beobachten. Offenbar muß eine Reaktion mit den Flammengasen - z.B. Bildung von ZnO oder ZnOH - so schnell (nach so kurzem Weg in der Oxydationszone) erfolgen, daß keine Anregung mehr beobachtet werden kann.

Hierzu eine Abschätzung:

- a) Die freie Weglänge in der Flamme läßt sich auf Grund der Beziehung $\lambda = \frac{1}{4 \pi \cdot n \cdot r^2}$ ausrechnen, wo n die Teilchenzahl pro cm^3 und r der Teilchenradius (Molekülradius) ist. Anstelle der Weglänge ist es zweckmäßig, die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde anzugeben. Hierzu ist noch die Kenntnis der mittleren Teilchengeschwindigkeit erforderlich, die sich aus der Beziehung $p = \frac{1}{3} \rho v^2$, wo ρ die Gasdichte, v die Geschwindigkeit und p der Gasdruck sind, errechnet. - Für Normalbedingungen ist die freie Weglänge in Luft 10^{-5} cm , die Molekülgeschwindigkeit der O_2 - und N_2 -Moleküle $4,85 \cdot 10^4 \left[\text{cm sec}^{-1} \right]$, woraus eine Stoßzahl von $\approx 5 \cdot 10^9 \left[\text{sec}^{-1} \right]$ folgt. Für eine Flammentemperatur von 2400°K wird die Dichte um $\approx 1/9$ kleiner und es ergibt sich $v = 1,43 \cdot 10^5 \left[\text{cm sec}^{-1} \right]$ und λ zu $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ und damit eine Stoßzahl von $1,60 \cdot 10^9 \left[\text{sec}^{-1} \right]$. Es schien erlaubt, bei dieser Abschätzung mit dem Wirkungsquerschnitt von Luft zu operieren, der denen der Flammengasmoleküle ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$) im Mittel entspricht.
- b) Das Gasgemisch mit den Nebeltröpfchen (Salzkristalle) strömt mit einer Geschwindigkeit von $6,9 \text{ m/sec}$ aus den Löchern der Brennerkappe.
- c) Auf jeden mm Wegstrecke über die Kegelspitzen hinaus kommen $\frac{1,60 \cdot 10^9}{6,9 \cdot 10^5} = 2,32 \cdot 10^5$ Stöße der Zn, Cd -Atome mit Gasmolekülen.

d) Wir machen die Voraussetzung, daß fast jeder Zusammenstoß mit einem OH oder O₂ oder H₂-Molekül zur Bildung von Zn X und CdX führt (X ist das Radikal), daß also das Dissoziationsgleichgewicht ganz auf der Seite der undissoziierten Verbindung liegt.

f) Unbekannt ist noch, wieviel von 2,32 10⁵ Stößen pro mm Weg auf OH, O₂, O und H₂ entfällt. Nach L. HULDT sind bei einer Gasreaktion mit folgender Zusammensetzung - die etwa unseren Bedingungen entspricht -



die Partialdrucke: $p_{\text{OH}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ $p_{\text{O}_2} = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$

$p_{\text{H}_2} = 7,37 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ $p_{\text{O}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$

Da der Gesamtdruck 1 Atm ist, braucht man nur die Stoßzahl mit diesen Ziffern zu multiplizieren.

Es ergibt sich: Stöße mit OH = 1,48 10² O₂ = 1,95 10⁰

H₂ = 1,71 10⁴ O = 5,8 10⁰

In jedem Fall ist die Zahl der Zusammenstöße mit den für die Bildung einer Verbindung in Frage kommenden Flammolekülen nach einem mm Weg so groß, daß unter der in d) gemachten Voraussetzung alle Zn- und Cd-Atome aufgebraucht sind.

Kapitel V

Allgemeine Schlußfolgerungen

Es seien jetzt aus dem bisher Dargelegten einige Folgerungen gezogen.

Aus der Überlegung im vorigen Kapitel entnimmt man, sofern man in 1. Näherung beim Stoß Kation-Kation oder Kation-Anion mit dem Wirkungsquerschnitt von Luft rechnet, daß bei einem Partialdruck der Nachweiselemente von $1 \cdot 10^{-7}$ atm (s. Kap. VI) nur jeder 10^7 Stoß zwischen Kation-Kation oder Kation-Anion stattfindet. Die Bildung von M_2 oder Rekombination von M und Anion zum undissoziierten Salz ist daher auch aus diesen Gründen auszuschließen, selbst bei hohen Salzkonzentrationen.

Die Intensitätsbeeinflussungen konnten mit dem sehr unterschiedlichen Siedetemperaturen der Analysensalze sowie der Anreicherung der leichterflüchtigen Komponenten in der Dampfphase erklärt werden.

Die lineare Beziehung zwischen dem Emissionsmaximum des gestörten Elementes und der optimalen Konzentration des Störelementes kann jetzt leicht gedeutet werden. Es ist nämlich bei diesem Zusatz eines leicht verdampfenden Halogensalzes fast die niedrige Siedetemperatur der reinen Halogenverbindung erreicht. Der optimale Zusatz muß um so größer sein, je beträchtlicher der Unterschied zwischen den Siedetemperaturen des Halogensalzes und des anderen Salzes ist; wie dies offenbar beim Zusatz $SrCl_2$, $CaCl_2$ zu Ca- und $Sr (H_2PO_4)_2$

der Fall ist. Dies für die Emission des gestörten Partners günstigste Mischungsverhältnis ist unabhängig von der Gesamtmenge des gestörten und störenden Salzes.

Wird einer Halogenverbindung ein Salz mit komplizierterem Anion zugesetzt, dann resultiert eine Intensitätsschwächung der ausgestrahlten Linie, sofern nicht die Temperatur so groß ist, daß auch Salze mit sehr hohem Siedepunkt sofort verdampfen.

Die Azetylen-Sauerstoffflamme 3137°C und Wasserstoff-Sauerstoffflamme 2660°C sollten ausreichen, jegliche Störung auf dem Wege über Siedetemperaturen auszuschalten. Ein anderes Mittel, um störende Beeinflussung auch für Flammen mit niedriger Temperatur zu vermeiden, ist Zugabe von (im Vergleich zur Analysenlösung) konzentrierten Alkalihalogenverbindungen. Lieser Vorschlag ist auch bereits bei Herrmann zu finden. Der Grund für die Wirksamkeit dieser Maßnahme ist leicht einzusehen; der Siedepunkt der Alkalihalogene ist niedrig ($1200-1500^{\circ}\text{C}$). Der verstärkende Einfluß beginnt erst, wenn die molare Konzentration des beeinflussten Elementes etwa erreicht ist. Das Maximum der Verstärkung liegt bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis. Weitere Erhöhung der Zusatzkonzentration bewirkt Intensitätsminderung, doch ist die pro Zusatzkonzentrations-einheit bewirkte Intensitätsänderung $-\frac{d I}{d \text{ Konz.}}$ des beeinflussten Elementes klein gegen $+\frac{d I}{d \text{ Konz.}}$ während des Intensitätsanstieges. Daher bringt eine große Zusatzkonzentration eines Alkalihalogensalzes noch einen

wesentlichen Intensitätsgewinn für das Nachweiselement. Durch große Teilchenzahl eines zugesetzten leicht ionisierbaren Elementes wird die Neutralteilchenzahl und damit die Linienintensität eines Nachweiselementes von gleichfalls geringer Ionisierungsspannung erhöht (Pufferwirkung nach der Sahaiunktion). Folgende Tabelle mag über die Siedetemperaturen und Ionisierungsspannungen Aufschluß geben.

Tabelle VII

Element	Ionisierungssp.	Siedetemperatur °C			
		F	Cl	Br	J
Li	5,37 eV	1681	1353	1305	1180
Na	5,12 "	1704	1465	1392	1304
K	4,32 "	1503	1407	1383	1324
Rb	4,16 "	1405	1390		
Cs	3,87 "	1260	1300		

Kapitel VI

Abschätzung der Dissoziationskonstanten von Ca X und Sr.X.

Zur ungefähren Errechnung der Dissoziationskonstanten der Erdalkali-Flammengoverbindungen ist es zunächst nötig, die Zahl der freien Ca- oder Sr- Atome pro cm^3 und den Partialdruck P_{Sr} , P_{Ca} zu bestimmen. Weiterhin muß die Zahl der in den Flammenraum transportierten und der dort pro cm^3 vorhandenen Salz-moleküle ermittelt werden. So kann man zunächst den Dissoziationsgrad gewinnen. Aus Justis Tabellen läßt sich der Partialdruck P_0 und p_{OH} für die Temperatur 2400°K entnehmen. Die Berechnung von p_{M} folgt einer Methode von

LENNART HULDT^{*)}.

Die Intensität einer Linie ist proportional der Anzahl der Atome dieses Elementes im betreffenden Anregungszustand gemäß der Beziehung $I = A \cdot h \cdot \nu \cdot N_a$, wo A die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz und N_a die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit im Quantenzustand a ist. Um von N_a zur Gesamtzahl der Atome pro Volumeneinheit zu gelangen, wird das Boltzmannsche Verteilungsgesetz, welches die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Anregungszustände berücksichtigt, herangezogen.

$$\text{II} \quad N = N_a \frac{g_i \cdot e^{-E_i/k \cdot T}}{g_a \cdot e^{-E_a/k \cdot T}}$$

G_a, g_i sind die statistischen Gewichte der Zustände a und aller anderen $\sum i$, T die absolute Temperatur.

Die gesamte Ausstrahlung einer Spektrallinie des Atomes M in der Volumeneinheit beträgt:

$$\text{III} \quad I_L = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{N_M \cdot g_a \cdot e^{-E_a/k \cdot T}}{\sum g_i \cdot e^{-E_i/k \cdot T}} \cdot A \cdot h \cdot \nu$$

für den Raumwinkel 1.

Um ein Maß für die Intensität zu bekommen, wird hiermit die Strahlung einer Wolframbandlampe oder des Anodenkaters einer Kohle verglichen. Diese Strahlung beträgt

*) Lennart Huldt

Monographie: Eine spektroskopische Untersuchung des elektrischen Lichtbogens und der Azetylenluftflamme. Uppsala 1948

$$I(\lambda) d\lambda = e_c \cdot \frac{2c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-c_2/\lambda \cdot T} d\lambda ,$$

wenn man die Plancksche gegen die Wiensche Strahlungsformel vertauscht, was in diesem Temperatur- und Wellenlängenbereich erlaubt ist.

Wenn $G \cdot s$ die Größe des geometrischen Spaltbildes ist (G Vergrößerung, s = Spaltbreite) und $\frac{d\lambda}{dx}$ die Dispersion, dann ist die Intensität des Kontinuums pro Längeneinheit

$$I(\lambda) \frac{d\lambda}{dx} \cdot G \cdot s$$

Hier wurde mit so großem Spektrographenspalt gearbeitet, daß die Intensitätsverteilung der Linie fast rechteckig wurde. Zur Integration der Linie genügt es also, die Spitzenschwärzung der Linien mit größt möglichem Photometerspalt auszumessen, und das Normallampenspektrum mit gleichem Spalt auszuphotometrieren. Es ergibt sich dann das Verhältnis $\frac{I_L}{I(\lambda) \frac{d\lambda}{dx} \cdot G \cdot s}$, woraus sich die Linien-

intensität in absolutem Maß errechnet $[\text{erg} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$

Die Intensität I_{Linie} und $I_{\text{Kontin.}}$ beruhen auf sehr verschiedenen Belichtungszeiten. Das machte die Bestimmung des Schwarzschildexponenten für die verwendeten Platten erforderlich.

Das Ergebnis der Rechnung für eine 0,0015 mol. Lösung ist:

$$p_{\text{Ca}} = 1,185 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

$$p_{\text{Sr}} = 1,21 \cdot 10^{-7} \text{ "}$$

Im weiteren geht es darum, die Zahl der Salzmoleküle pro cm^3 zu erhalten, die in den Flammenraum hineingefördert sind.

Bei 0,45 atü Preßluftdruck und 45 mm Azetylendruck werden 490 l/h Gasmischung durch den Brennerkopf geblasen. Das sind 8,17 l /min. In einer Minute werden $0,142 \text{ cm}^3$ Lösung in Nebelform in den Flammenraum geführt.

In 1 cm^3 Wasser sind bei 1 mol. Lösung $6,03 \cdot 10^{20}$ Moleküle und in $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ - der in 1 cm^3 Gasraum vorhandenen Flüssigkeitsmenge - dann $1,05 \cdot 10^{16}$ Salzmoleküle.

Es muß nun die hohe Temperatur von 2400°K berücksichtigt werden, durch die sich das gemessene Gasvolumen beträchtlich ausdehnt. Nach dieser Korrektur sind $1,2 \cdot 10^{15}$ Salzmoleküle/ cm^3 bei 1 mol. Lösung vorhanden.

Für den gewählten Fall einer 0,0015 mol. Lösung bedeuten das $1,8 \cdot 10^{12}$ Moleküle/ cm^3 entsprechend einem Partialdruck $P = 5,87 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$.

Das Ziel dieser Rechnung ist, die Dissoziationskonstanten von Sr OH und SrO sowie CaOH und CaO abzuschätzen. Zu diesem Zweck setzen wir in die Gleichung $\frac{p_{\text{OH}} \cdot p_{\text{Sr}}}{p_{\text{SrOH}}} = K(\text{SrOH})$ die erhaltenen Werte ein.

Für p_{SrOH} soll als obere mögliche Grenze die Differenz von Partialdruck P der insges. in 1 cm^3 vorhandenen vollständig verdampften Salzmoleküle und Partialdruck p_{Sr} der freien Sr-Atome gelten: $p_{\text{SrOH}} \leftarrow P - p_{\text{Sr}}$

dann ergibt sich, wenn für Ca entsprechend verfahren wird:

$$\begin{aligned} K_{(\text{SrOH})} &\geq 1,66 \cdot 10^{-4} & K_{(\text{SrO})} &\geq 6,49 \cdot 10^{-6} \\ K_{(\text{CaOH})} &\geq 1,62 \cdot 10^{-4} & K_{(\text{CaO})} &\geq 6,33 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad \text{bei } 2400^{\circ}\text{K}$$

Die Dissoziationsgrade betragen:

$$\frac{p_{\text{Ca}}}{p_{\text{CaO}} + p_{\text{CaOH}}} = 0,25 \quad \frac{p_{\text{Sr}}}{p_{\text{SrO}} + p_{\text{SrOH}}} = 0,26$$

HULDT fand für $\frac{p_{\text{Sr}}}{p_{\text{SrO}}}$ den Wert 2,56, woraus die Dissoziationskonstante $K_{\text{SrO}} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ folgt. $K_{(\text{SrOH})}$ ist dann $= 1,85 \cdot 10^{-4}$, was gut verträglich mit unseren Abschätzungen ist.

Mit Hilfe des 3. Nernstschen Wärmesatzes wurde aus den gewonnenen Werten der Dissoziationskonstanten auch die Dissoziationsenergie ausgerechnet.

Es ergab sich:

$$E_{\text{SrO, CaO}} \leq 1,38 \cdot 10^5 \text{ cal}, \quad E_{\text{SrOH, CaOH}} \leq 1,29 \cdot 10^5 \text{ cal}.$$

Kapitel VII

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Störeinflüsse bei der Flammenanalyse zu klären.

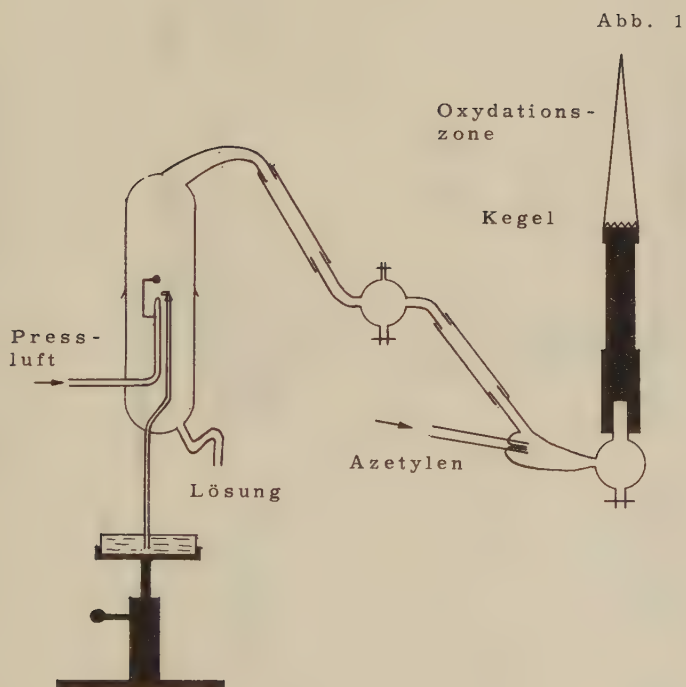
Es wurden zunächst die experimentellen Ergebnisse systematisch zusammengefaßt. Auf Grund der Messungen und Abschätzungen erscheint eine Beeinflussung der Kationenintensitäten durch die Siedetemperaturen der Salze sowie durch Anreicherung der leichterflüchtigen Komponenten in der Gasphase als gesichert.

Dissoziationseinflüsse liegen in Form von Reaktionen der Nachweiselemente mit den Molekülen der Flammengase vor. Die Dissoziationskonstanten sowie die Dissoziationsenergien von CaOH , CaO , SrOH und SrO wurden abgeschätzt.

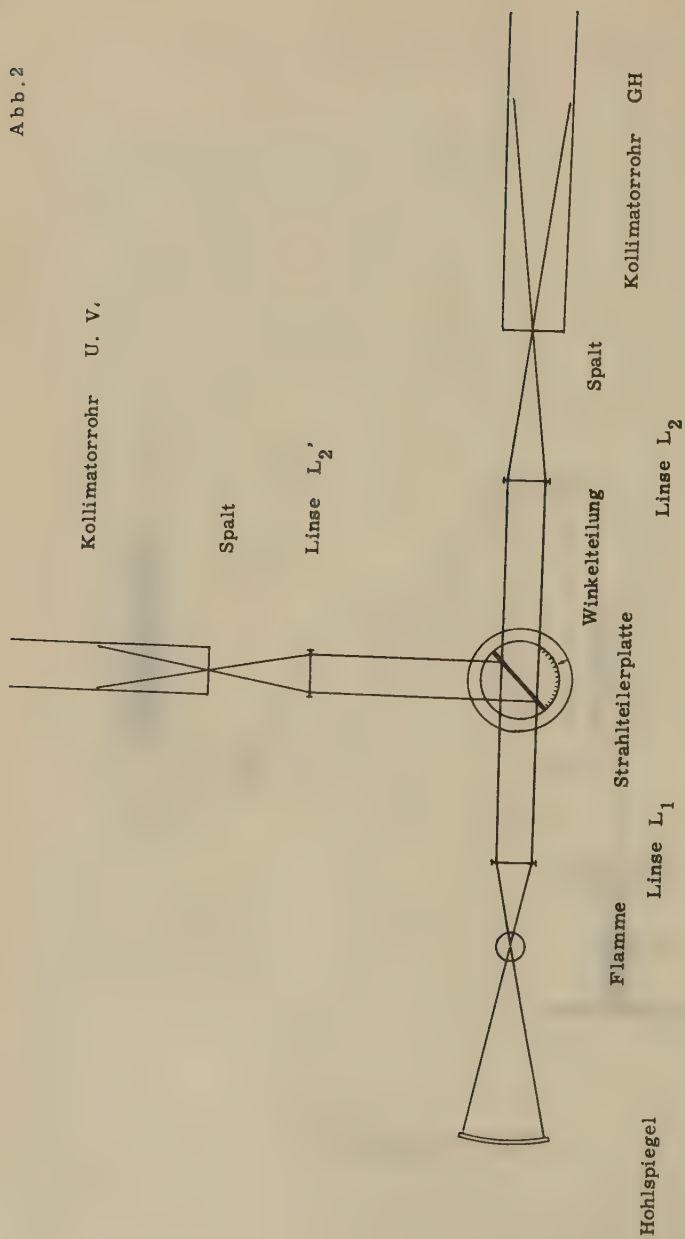
Eine intensitätsschwächende Störung durch hochsiedende Störpartner kann durch ein im Überschuß zugesetztes niedrigsiedendes Salz von geringer Ionisierungsspannung ausgeschaltet werden; bei kleiner Ionisierungsspannung entfallen nämlich zugleich auch Störungen über den Elektronenpartialdruck.

Reaktionen der Analyselemente mit den Flammengasen können durch Wahl eines anderen Gases mit höherer Verbrennungstemperatur vermieden werden.

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 17. M. Margoshes
u. B.L. Vallee | Anal. Chemistry,
28, 180, 1956 |
| 18. W. Petzke | Dissertation München |
| 19. W. Rollwagen | Spektrochim. acta 1939, 1, 66 |
| 20. E. Sauer
u. E. Unger | Z. f. Naturforschung
1958, Heft 2, Band 13a |
| 21. W. Schuhknecht
u. H. Schinkel | Fres. Z. f. anal. Chemie,
162, 1958, 266 - 279 |
| 22. W. H. Tappe | Staatsexamensarbeit
Münster i.W., 1959 |

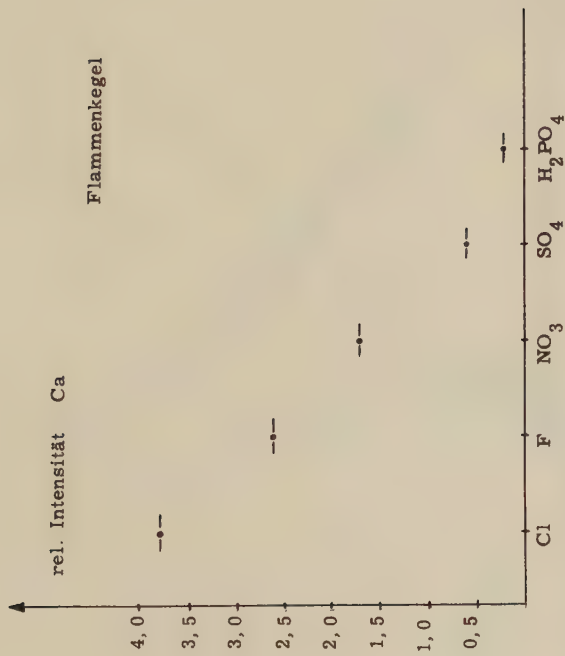


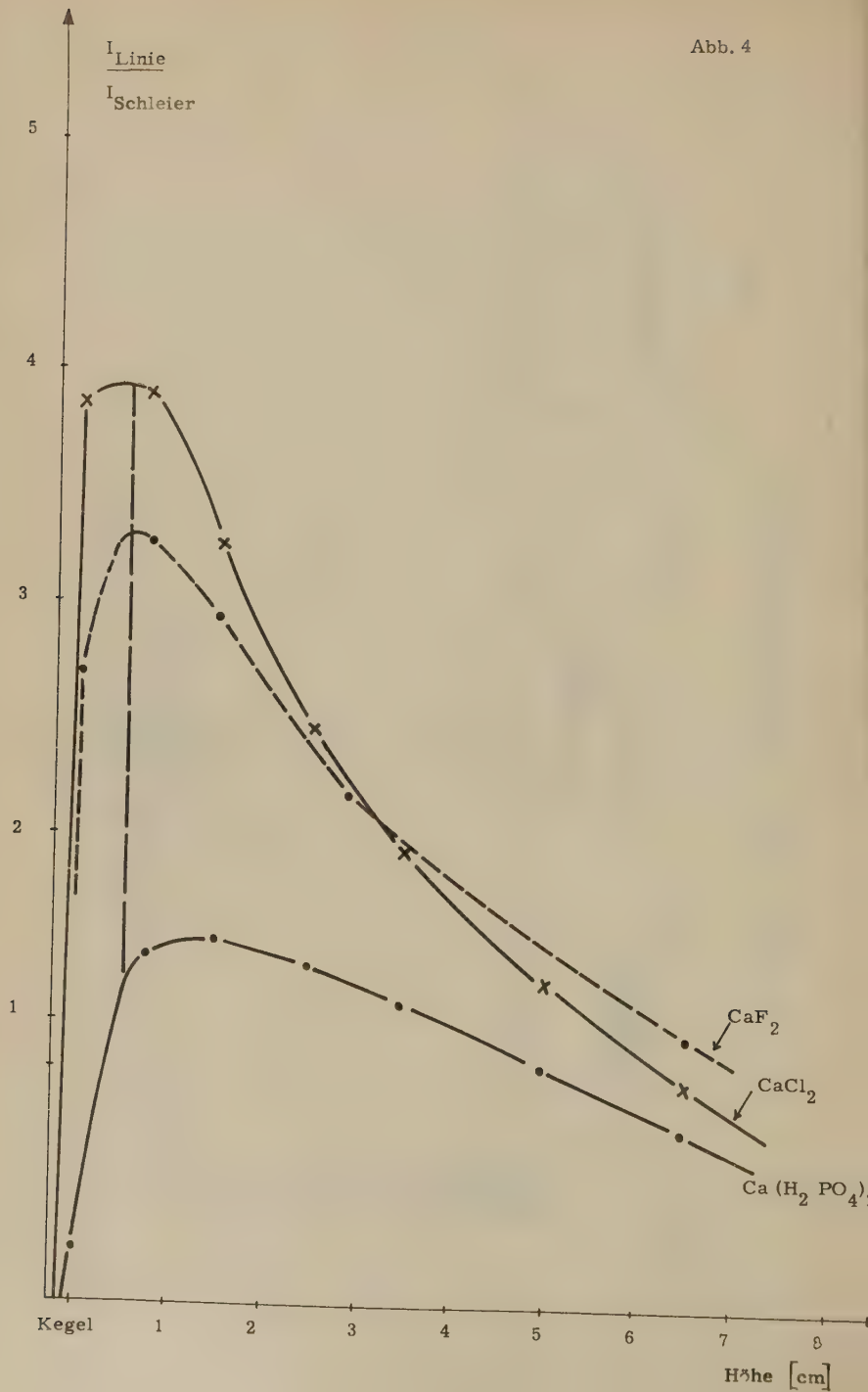
Zerstäuberanordnung



SCHEMA DER VERSUCHSANORDNUNG

Abb. 3





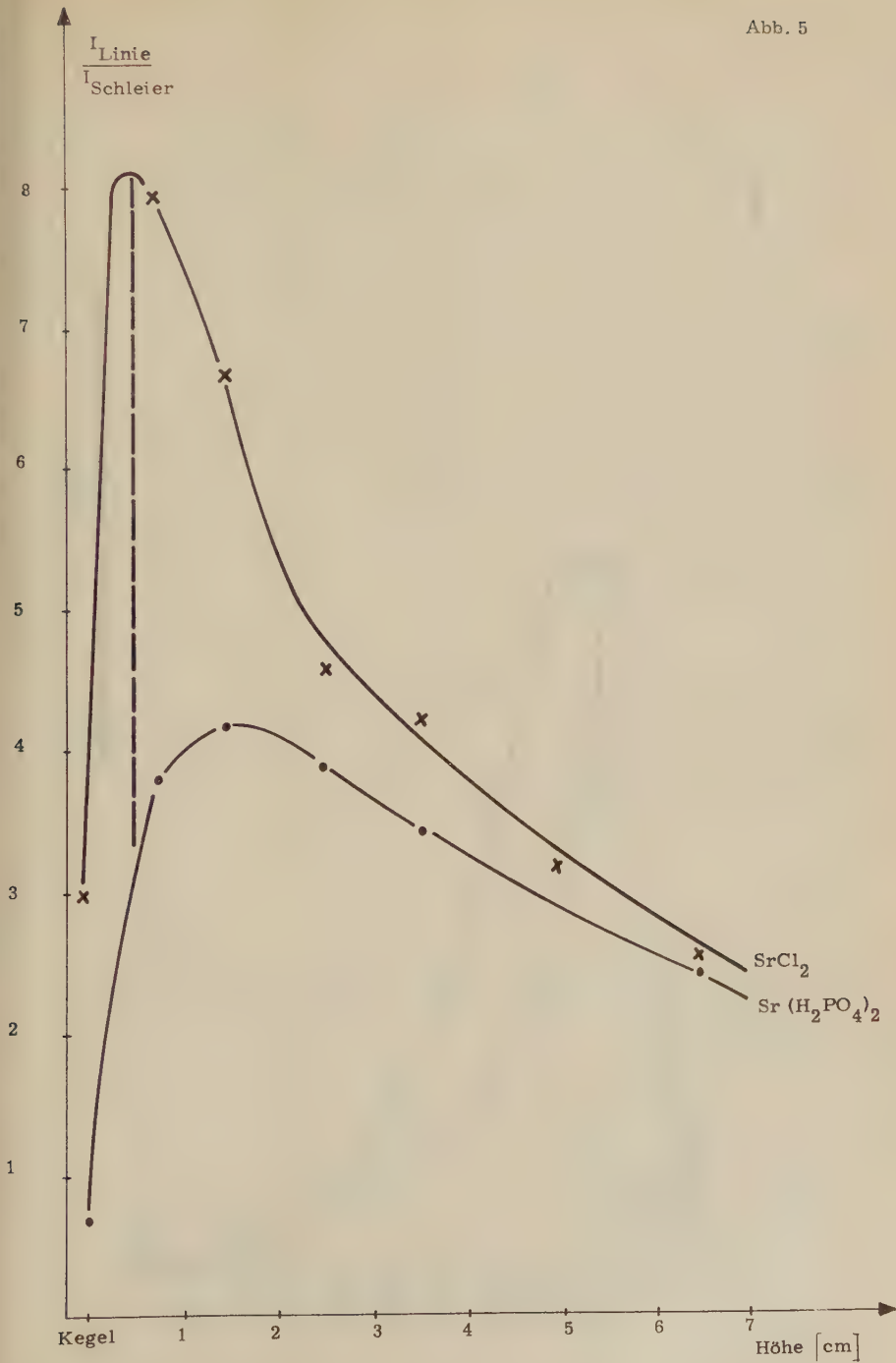
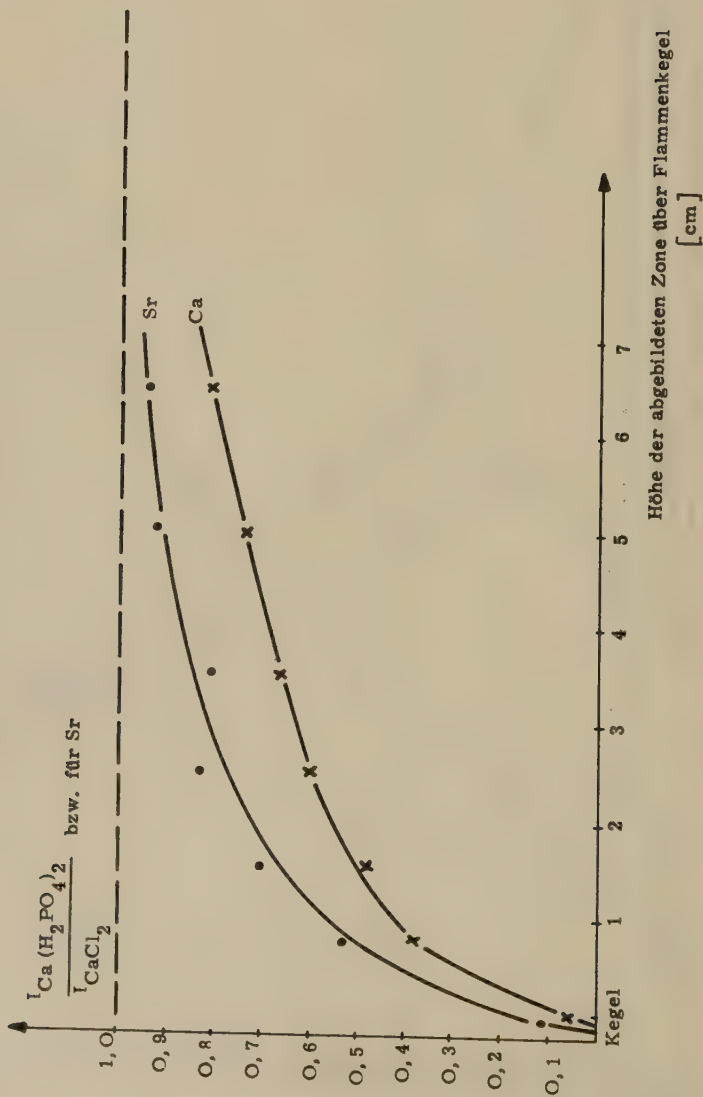


Abb. 6



Höhe der abgebildeten Zone über Flammenkegel

[cm]

Abb. 7

Flammenkegel

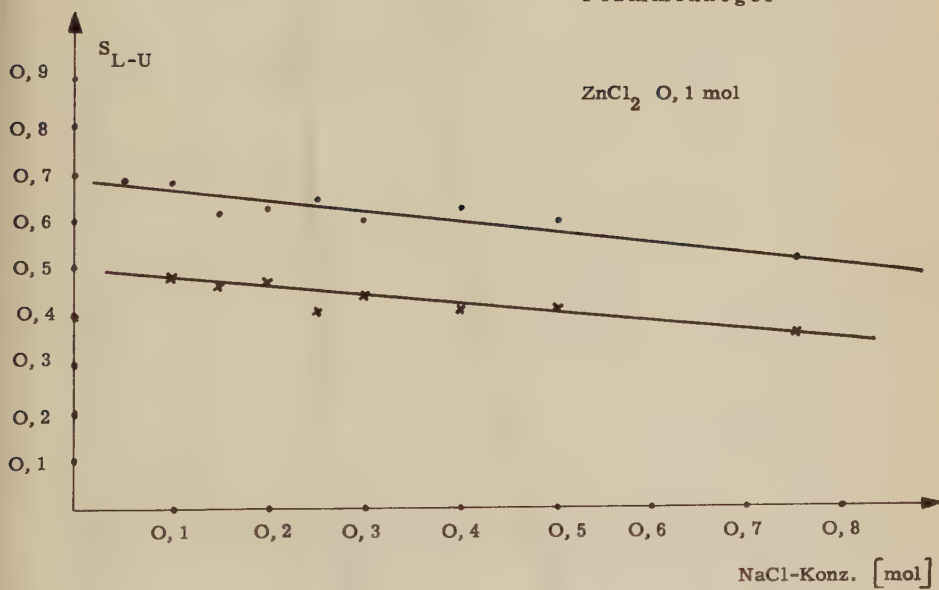


Abb. 8

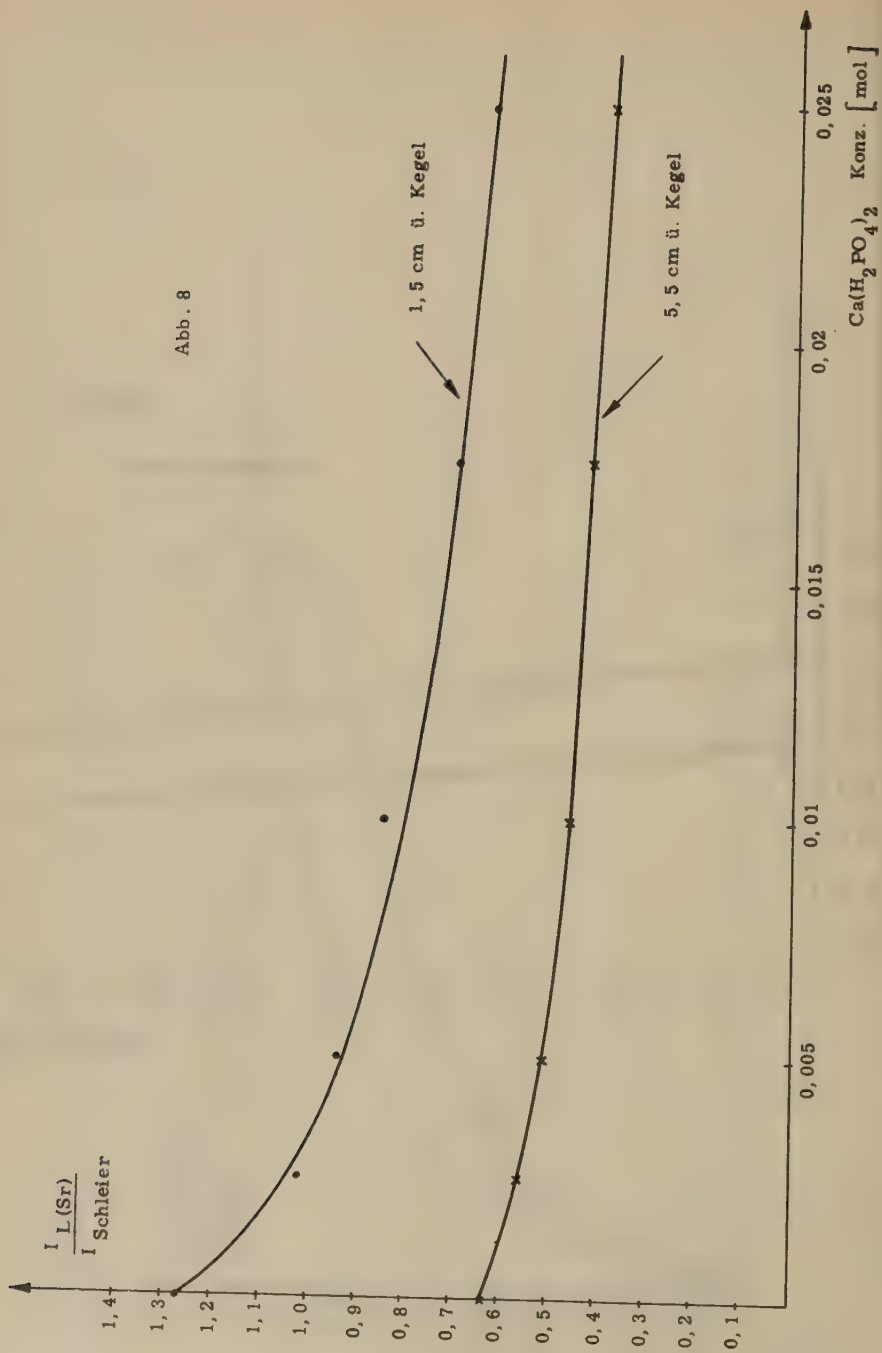
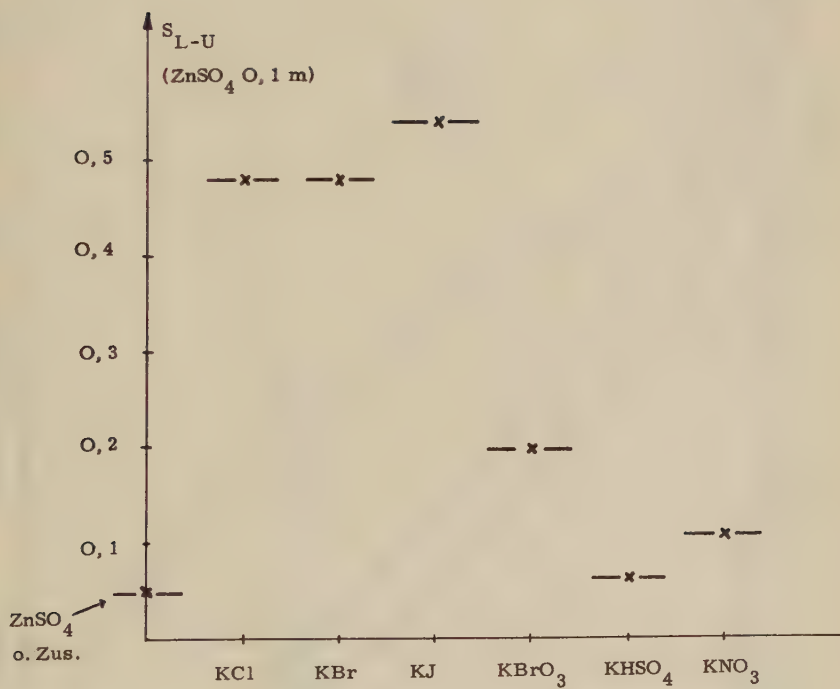


Abb. 9



$$\log \frac{I_{\text{Zn}} + I_{\text{Me}}}{I_{\text{Zn}}}$$

Parameter: Zusatzelement

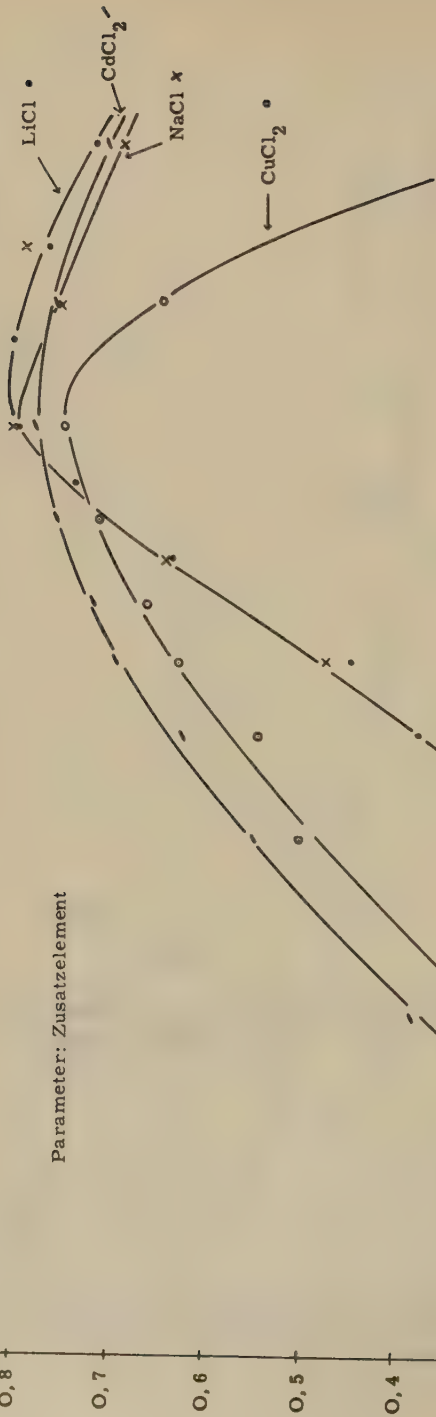


Abb. 10

0,01 0,025 0,05 0,075 0,1 0,125 0,17 0,2 0,25 0,3 0,4 0,5 0,75

Abb. 11

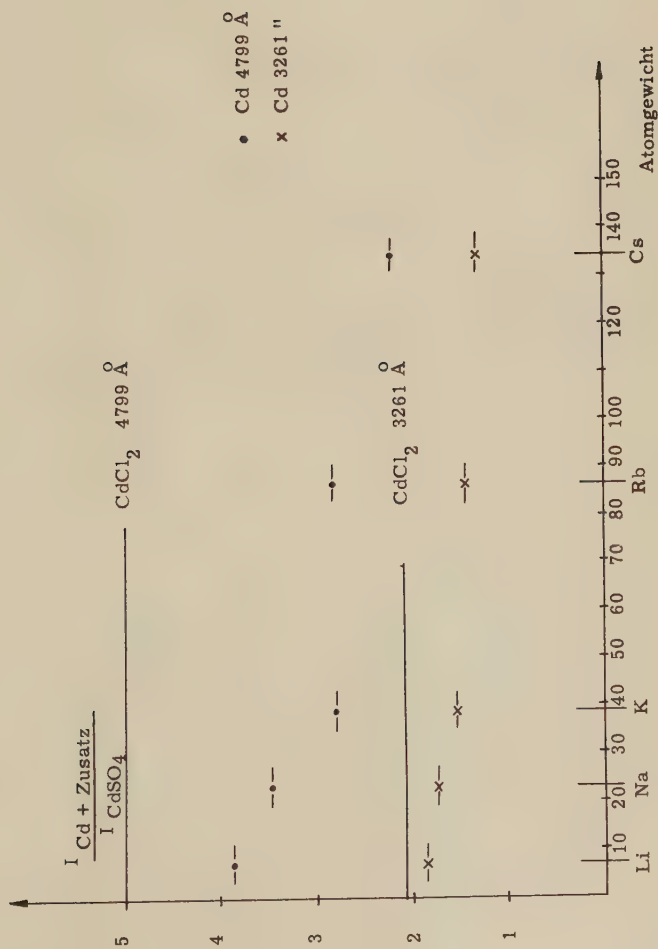


Abb. 12

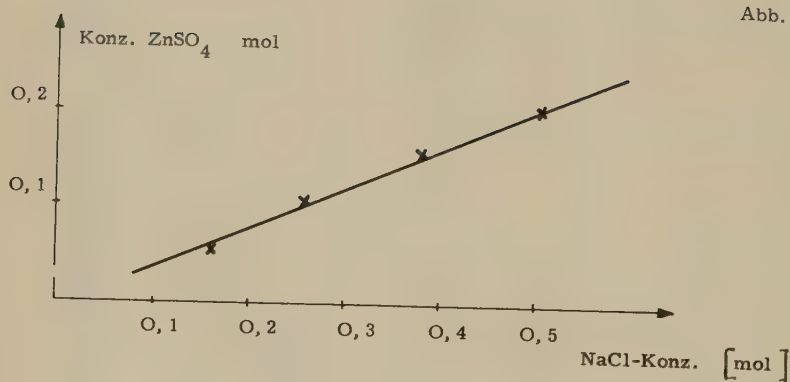


Abb. 13

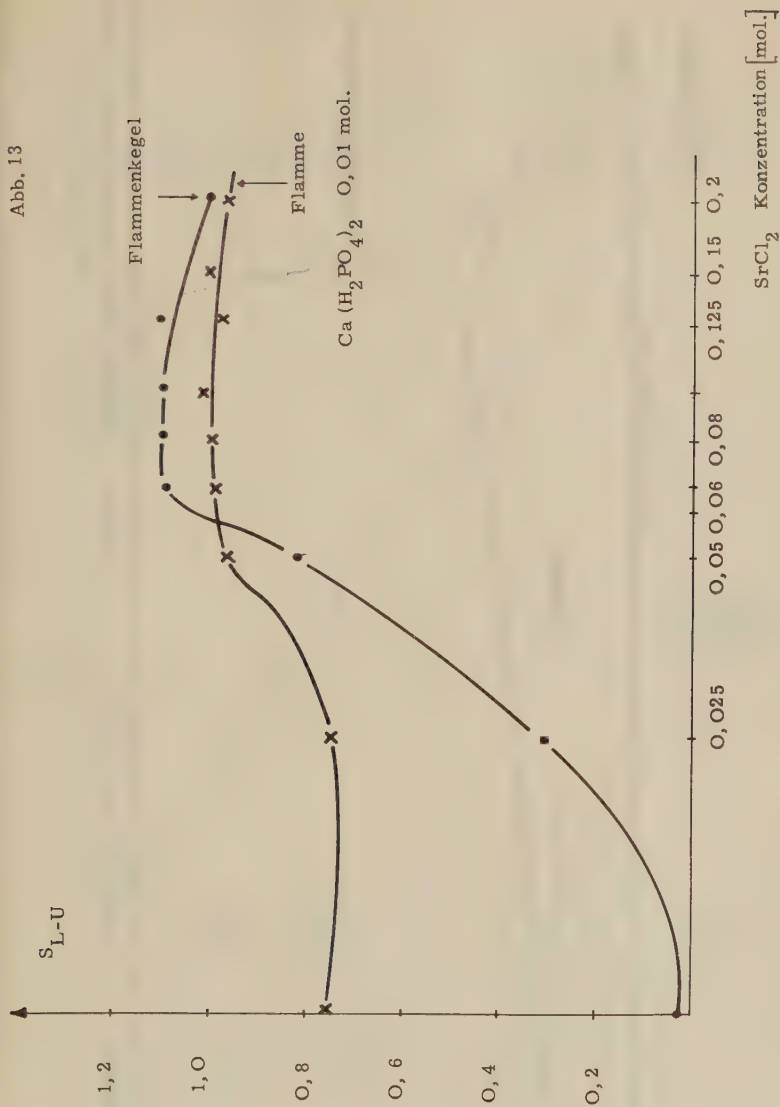


Abb. 14

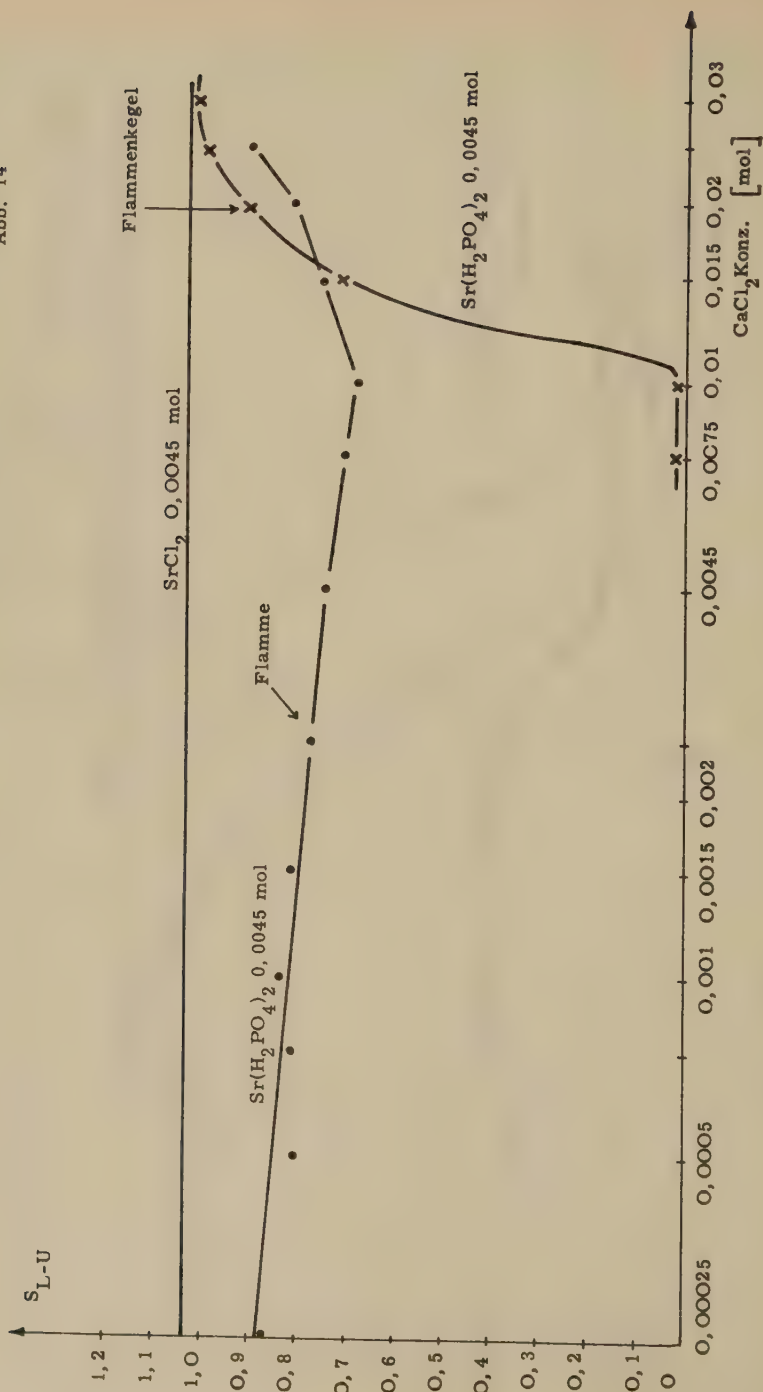


Abb. 15

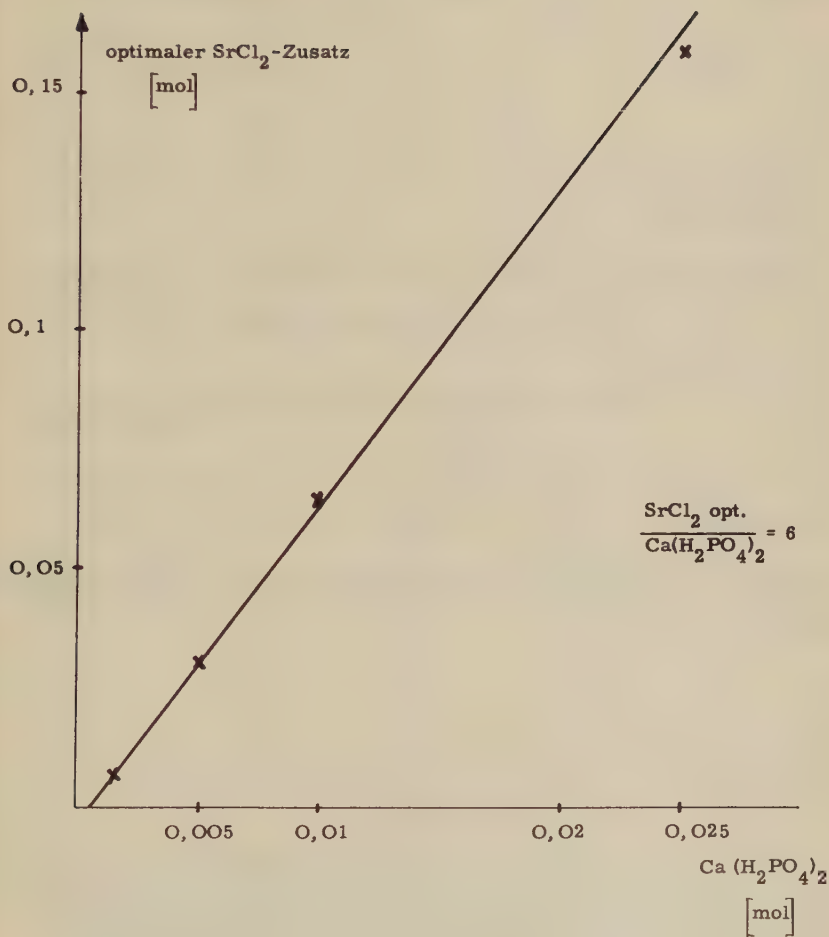
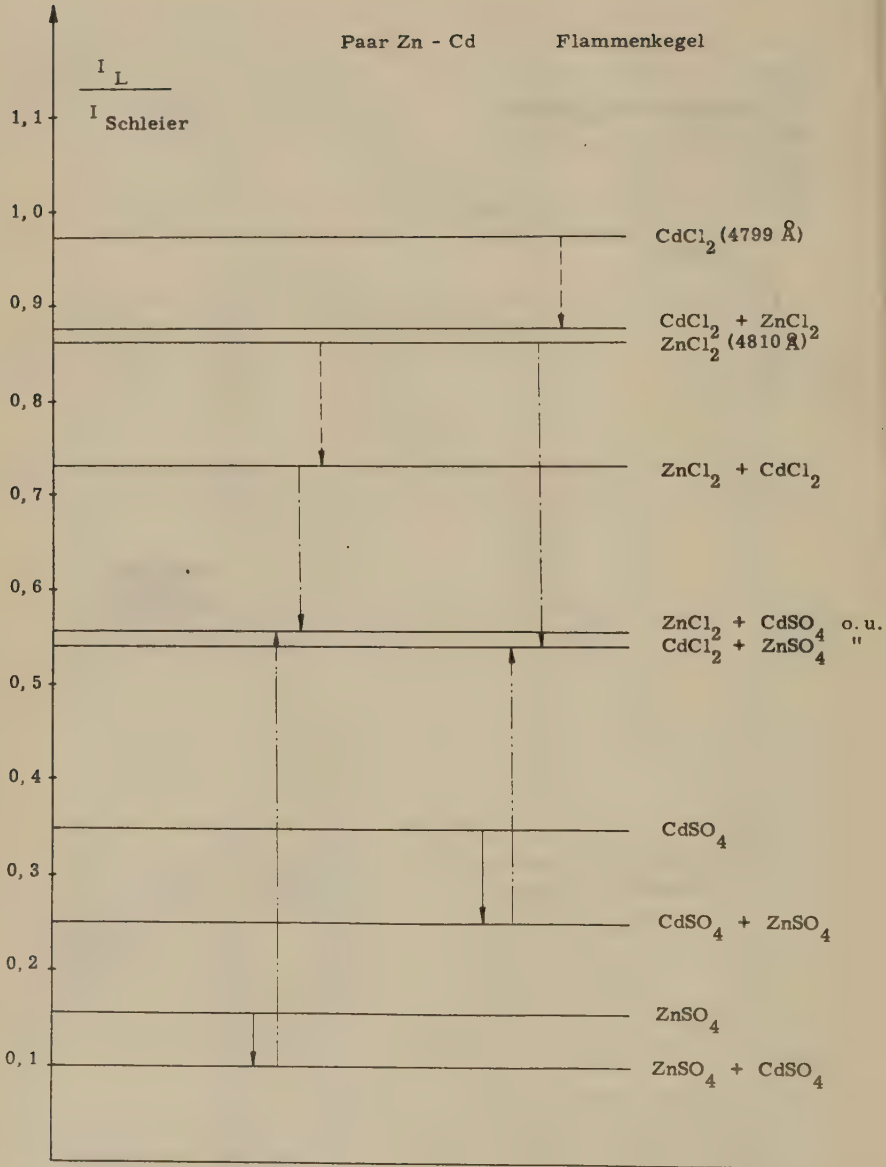


Abb. 16



Paar Ni - Co

Flammenkegel

$$\frac{I_L}{I_{\text{Schleier}}}$$

0,4

0,3

0,2

0,1

NiCl_2
 3524 Å
 3619 "
 3414 "

$\text{NiCl}_2 + \text{CoCl}_2$

$\text{NiCl}_2 + \text{CoSO}_4$
 o. umgekehrt

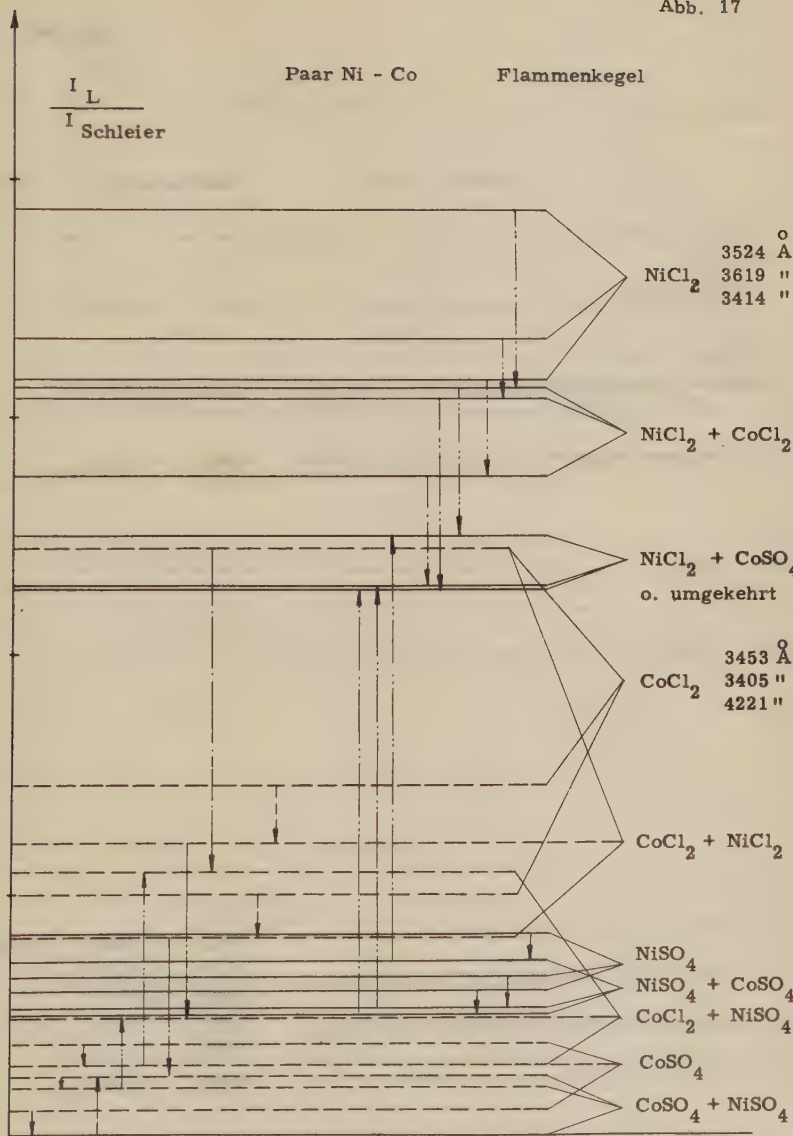
CoCl_2
 3453 Å
 3405 "
 4221 "

$\text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2$

NiSO_4
 $\text{NiSO}_4 + \text{CoSO}_4$
 $\text{CoCl}_2 + \text{NiSO}_4$ o. u.

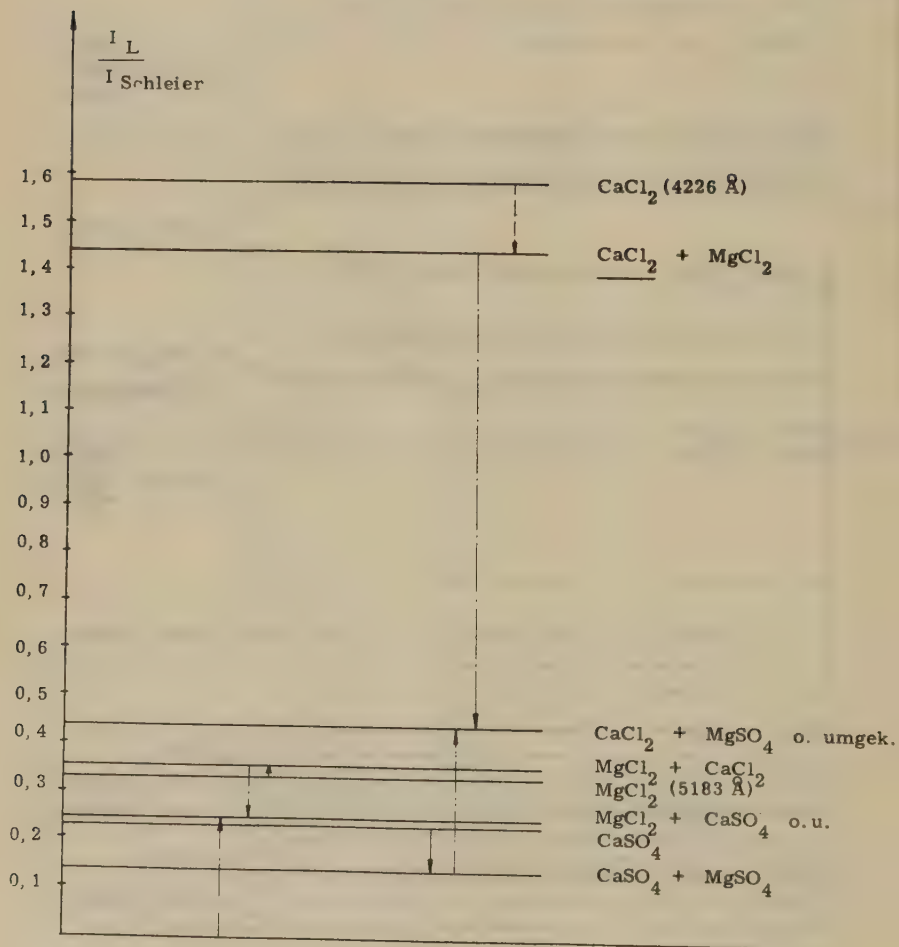
CoSO_4

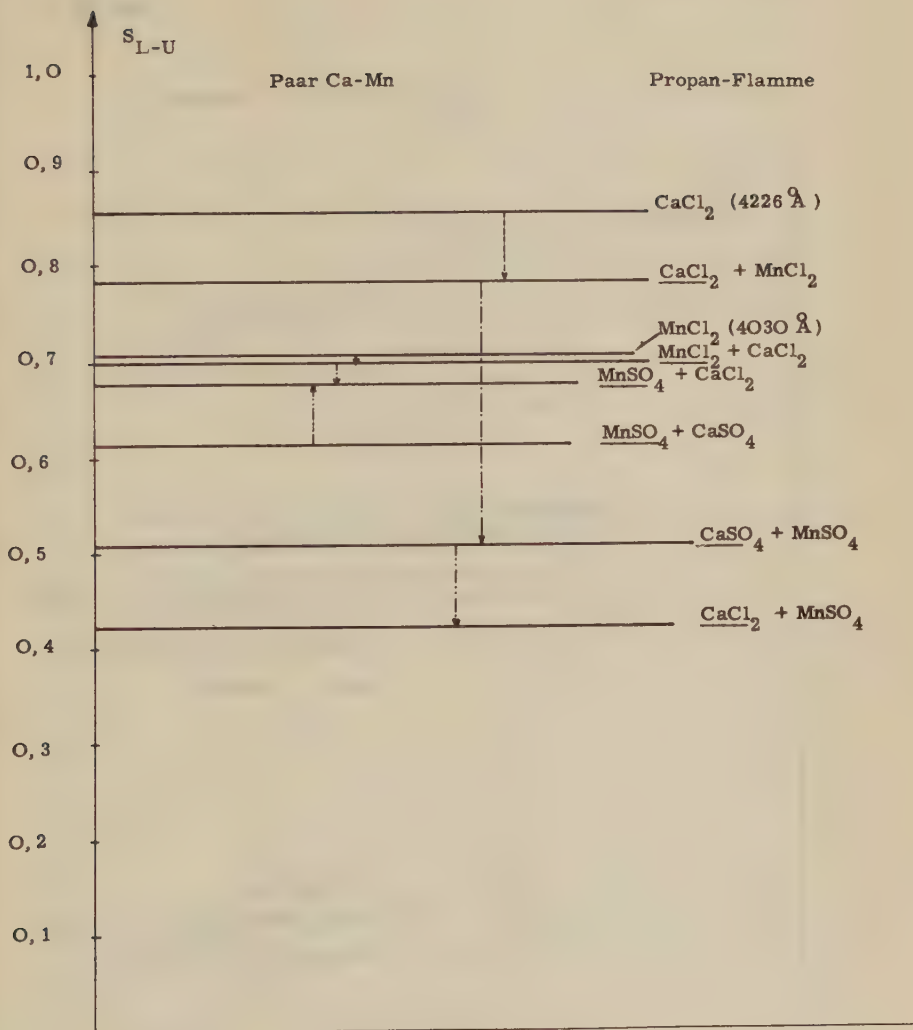
$\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4$



Paar Ca - Mg

Flammenkegel





Paar Sr - Ca

Flamme

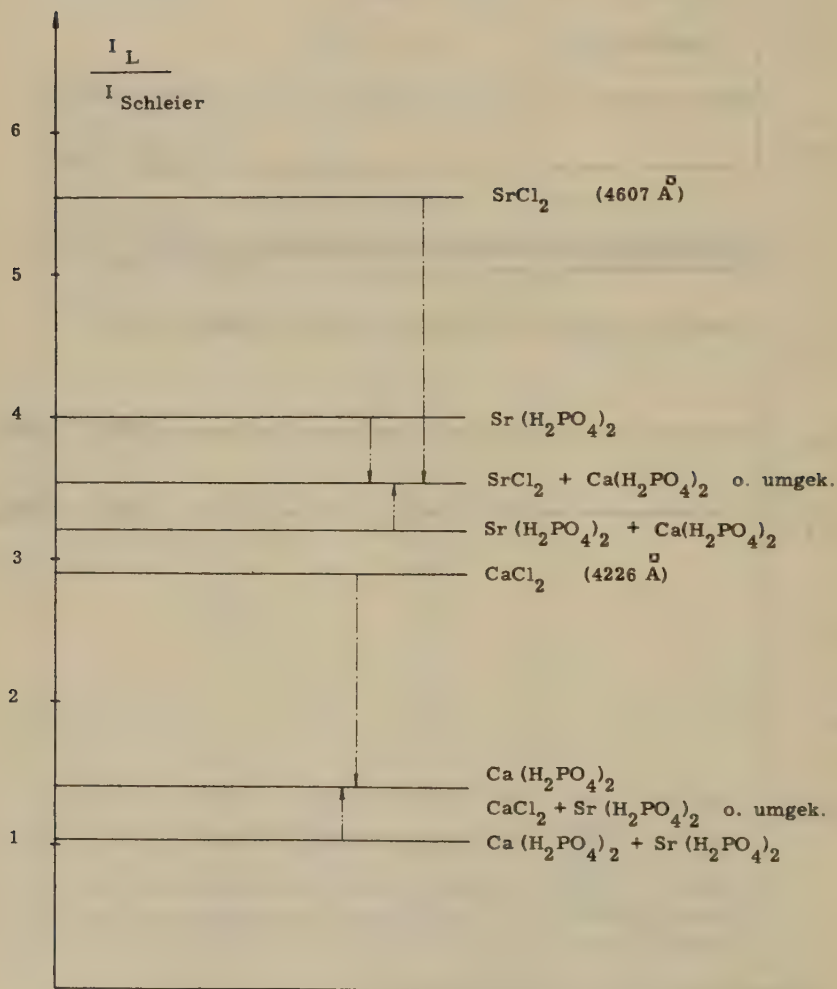
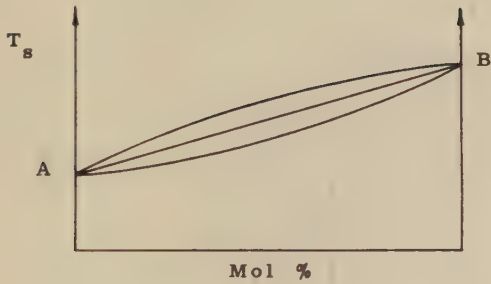
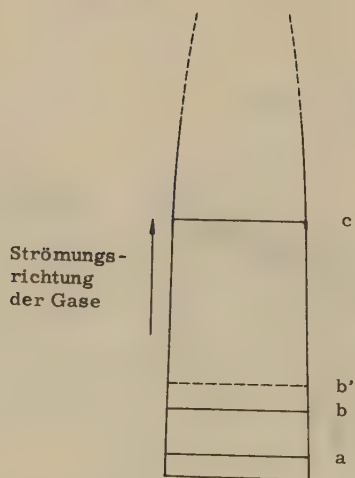


Abb. 21

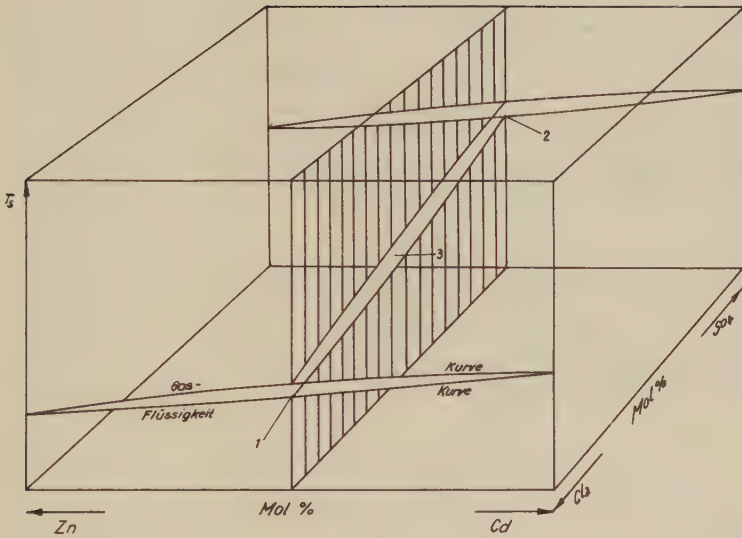


Auf der Ordinate ist die Siedetemperatur, auf der Abszisse sind Molprozente aufgetragen. A ist die Komponente mit dem niedrigeren Siedepunkt.



Flamme

Abb. 23



Auf den Ordinaten ist die Siedetemperatur, auf den Abszissen sind Molprozente aufgetragen. Die Vorderfläche zeigt das Diagramm für $\text{ZnCl}_2 - \text{CdCl}_2$. Punkt 1 gibt den gemeinsamen Siedepunkt bei einem 1 : 1 Gemisch. Die Rückfläche zeigt das Diagramm $\text{ZnSO}_4 - \text{CdSO}_4$. Punkt 2 gibt den gemeinsamen Siedepunkt bei 1 : 1 Gemisch. Punkt 3 gibt Siedetemperatur eines Gemisches von 1 : 1 $\text{Cd} : \text{Zn}$ und 1 : 1 $\text{SO}_4 : \text{Cl}_2$.

Abb. 24

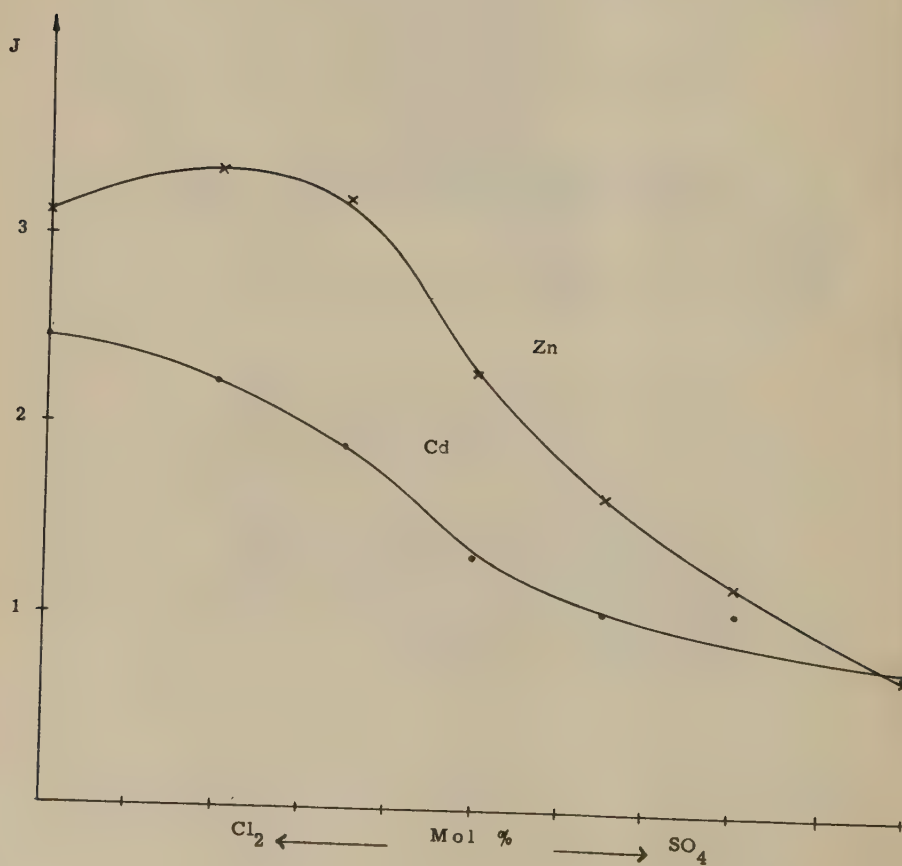


Tabelle der Intensitäten zum Paar

Zn - Cd

Abb. 16

	Zn 0,01mol	Intens.	Int.diff.	Cd 0,01mol	Intens.	Int.diff.
I	ZnCl ₂	0,86	I-III=0,3 I-II =0,128	CdCl ₂	0,977	I-III=0,435 I-II =0,102
II	ZnCl ₂ +CdCl ₂	0,733	II-III=0,17	CdCl ₂ +UnCl ₂	0,875	II-III=0,334
III	ZnCl ₂ +CdSO ₄ oder umge- kehrt	0,562	III-IV =0,41 III-V =0,462	CdCl ₂ +ZnSO ₄ o.u.	0,541	III-IV =0,20 III-V =0,29
IV	ZnSO ₄	0,155	IV-V =0,05	CdSO ₄	0,347	IV-V =0,096
V	ZnSO ₄ +CdSO ₄	0,10		CdSO ₄ +ZnSO ₄	0,251	

Tabelle der Intensitäten zum Paar

Ca - Mg

Abb. 18

	Ca 0,01mol	Intens.	Int.diff.	Mg 0,01mol	Intens.	Int.diff.
I	CaCl ₂	1,585	I-II =0,14 I-III=1,15	MgCl ₂	0,335	I-II =-0,015 I-III=0,087
II	CaCl ₂ +MgCl ₂	1,445	II-III=1,01	MgCl ₂ +CaCl ₂	0,35	II-III=0,102
III	CaCl ₂ +MgSO ₄	0,435	III-IV =0,205 III-V =0,3	MgCl ₂ +CaSO ₄	0,248	III-IV =0,248 III-V =0,248
IV	CaSO ₄	0,23	IV-V =0,09	MgSO ₄	0	IV-V = 0
V	CaSO ₄ +MgSO ₄	0,138		MgSO ₄ +CaSO ₄	0	

Herrn Professor Dr. Walther Gerlach danke ich
vielmals für die Gelegenheit zur Anfertigung
dieser Arbeit wie auch für die anregenden Dis-
kussionen.

L e b e n s l a u f

Am 1. Oktober 1928 wurde ich, Carl Dietrich Rudolf Fromm, als Sohn des Juristen Karl Fromm und seiner Frau Else, geb. Nowak, in Kiel geboren. Dort besuchte ich die Grundschule (1935-39) und das staatliche humanistische Gymnasium, welches ich Ostern 1949 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Sommersemester desselben Jahres begann ich das Studium der Naturwissenschaften an der Kieler Universität. Nach 4 Semestern in Kiel schrieb ich mich 1951 an der Universität München ein.

Nachdem ich 1952 die Diplom-Vorprüfung für Physik abgelegt hatte, trat ich 1953 als Diplomand in das I. Physikalische Institut der Universität ein. Nach Beendigung meiner Diplomarbeit "Nachweis von Beryllium und Quecksilber in Luft durch Emissionsspektralanalyse" folgte im Sommer 1955 die Diplom-Hauptprüfung für Physik.

Seit Wintersemester 1956/57 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am I. Physikalischen Institut der Universität München beschäftigt.

